FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

DRITTES HEFT

MIT 26 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 142 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 3

Originalabhandlungen. — Seite

Nageswara, Rao M., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Nachweis und Bestimmung von Uran. Eine spektrophotometrische Studie. Mit 7 Textabbildungen 161

Specker, H., M. Kuchtner und **H. Hartkamp,** Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen und ihre photometrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin. Mit 3 Textabbildungen 166

Krauss, W., und **H. Grund,** Kritische Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung organischer Substanzen vermittels polarisierter Zustände insbesondere im biologischen Material. Mit 7 Textabbildungen. 173

Wolf, S., Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan (HCH) in Gegenwart von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT). Mit 4 Textabbildungen 189

Rost, F., und **H.-W. Kauczor,** Zur spektralanalytischen Bestimmung von SiO_2 in quarzhaltigen Flußspatkonzentraten. Mit 3 Textabbildungen . . 199

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus den chemischen Laboratorien der Andhra-Universität, Waltair, Süd-Indien.

Nachweis und Bestimmung von Uran.

Eine spektrophotometrische Studie.

Von

M. Nageswara Rao und Bh. S. V. Raghava Rao.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. Januar 1954.)

Für den Nachweis des Urans wurden verschiedene Reagenzien vorgeschlagen; einige davon sind recht empfindlich. Nach Gotô[3] kann man bis hinunter zu 0,02 μg Uranyl-Ion durch seine intensive Fluorescenz in einer Natriumfluoridperle im ultravioletten Licht nachweisen. Das Gupta[2] benutzte Oxalhydroxamsäure zum Nachweis von 0,2 μg auf einer Tüpfelplatte. Die colorimetrische Bestimmung des Urans mit diesem Reagens ist ebenfalls empfohlen worden. Currah und Beamish[1] benutzten die tiefgelbe Färbung, die das Uranyl-Ion in saurer Lösung mit Ammoniumrhodanid gibt, für die spektrophotometrische Bestimmung. Bei dieser Bestimmungsmethode stören nur Vanadium- und Eisen(III)-Ionen, ein Vorteil, den die meisten anderen Reagenzien nicht aufweisen. Der Konzentrationsbereich ist jedoch auf 0,05—0,8 mg in 25 ml Lösung begrenzt.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß sehr kleine Mengen Uran, bis zu 0,12 μg, mit Fluorescein auf einer Tüpfelplatte oder durch Extraktion mit Chloroform nachgewiesen werden können; quantitative Bestimmungen sind aber nicht möglich. Dagegen besitzen R-Salz und Nitroso-R-Salz wertvolle Eigenschaften für die quantitative Bestimmung des Urans.

Nachweis des Urans mit Fluorescein.

a) *Im Chloroformextrakt.* Man fügt zwei Tropfen der fast neutralen Uranylsalzlösung zu 2 ml 0,04%iger Fluoresceinlösung in einem Reagensglas, schüttelt heftig mit 3 ml Chloroform und läßt einige Zeit stehen. An der Grenzschicht erscheint eine hellrote Färbung, wenn die Lösung wenigstens 2,4 mg UO_2^{++}/l enthält. Die Empfindlichkeit ist also 1:417000.

b) *Auf der Tüpfelplatte.* Man mischt auf der Tüpfelplatte 1 Tropfen der Uranylsalzlösung mit einem Tropfen 0,12%iger Fluoresceinlösung und drei Tropfen 5%iger Ammoniumchloridlösung. Eine deutliche rote Färbung erscheint innerhalb von 30 min, wenn 0,12 μg Uranyl-Ion zugegen sind.

R-Salz, (2-Naphthol-3,6-disulfonsäure).

Uranylsalze geben in ziemlich verdünnter Lösung eine blaßrote Färbung mit R-Salz. Eine Lösung, die in 50 ml 11,9 mg des Reagenses enthielt, und eine zweite Lösung, die in 50 ml dieselbe Menge R-Salz, aber außerdem noch 4,8 mg Uranyl-Ion enthielt, wurden in einer 10 mm-Küvette gegen doppelt destilliertes Wasser als Vergleichsflüssigkeit in einem Beckman-Quarzspektrophotometer D.U. gemessen. Als Lichtquelle diente für die meisten Bestimmungen eine Wolframdrahtlampe, im Bereich unterhalb 350 mμ wurde eine Glühkathodenwasserstofflampe benutzt. Die Absorption wird in Abb. 1 gezeigt. Die Schlitzbreite wurde genügend eng gehalten, um die notwendige Spektralreinheit aufrecht zu erhalten. Abb. 1 zeigt die Durchlässigkeitskurven des Reagenses und des Uranylkomplexes. Man erkennt, daß die maximale Differenz der optischen Dichten bei 360 mμ und darunter liegt. Dieser Bereich ist aber für quantitative Messungen nicht besonders geeignet, weil man erstens die Wasserstofflampe benötigt und weil zweitens der steile Anstieg in den optischen Dichten hohe spektrale Reinheit voraussetzt, zwei Faktoren, welche die Anwendung der Methode begrenzen. Deshalb wurde der Wellenlängenbereich von 400 bis 440 mμ für die weiteren Untersuchungen gewählt.

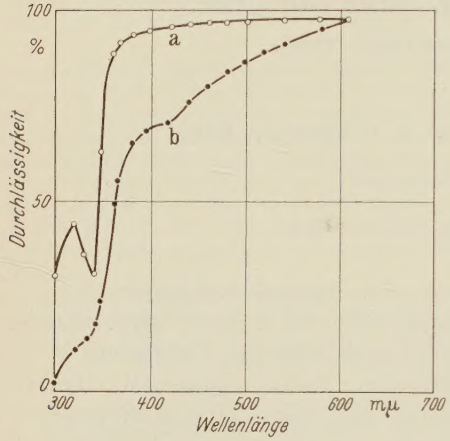


Abb. 1.
Optische Durchlässigkeit: *a* 0,340 × 10^{-3} m Lösung des Reagenses: *b* 1,36 × 10^{-3} m Lösung von UO_2^{++}, die gleichzeitig 0,34 × 10^{-3} molar an Reagens ist.

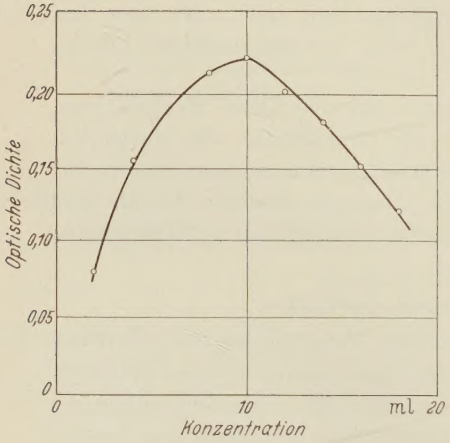


Abb. 2. Zusammensetzung des Komplexes nach Jobs Methode. Die Reagenslösung und die UO_2^{++}-Lösung sind jeweils 1,704 × 10^{-3} molar.

Wie die Messungen bei 420 mμ ergaben, entwickelt sich die Färbung fast sofort und bleibt über 24 Std unverändert bestehen; die Farbe ist jedoch empfindlich gegenüber Änderungen des p_H-Wertes. Der optimale p_H-Wert liegt zwischen 4,0 und 4,6, für gewöhnlich stellte man an einem

„Cambridge bench type"-p_H-Meter mit Glaselektrode und gesätt. Kalomelelektrode auf p_H 4,2 ein.

Die Zusammensetzung des Komplexes wurde nach der Methode von JOB[4] bei zwei Wellenlängen (400 und 440 mμ) bestimmt. Die Uranylsalzlösung und die Reagenslösung waren beide $1{,}704 \times 10^{-3}$ molar. Die Lösungen wurden in wechselnden Mengen zusammengemischt, so daß ihr Endvolumen immer 20 ml betrug. Von den beobachteten optischen Dichten wurden jeweils die optischen Dichten der beiden Komponenten in der Mischung abgezogen und die erhaltenen Werte gegen die Konzentration an UO_2^{++} graphisch aufgetragen, wie es die Abb. 2 zeigt. Beide Kurven besitzen ein Maximum bei 10 ml UO_2^{++}-Lösung; hieraus folgt, daß UO_2^{++} und Reagens im Molverhältnis 1:1 gebunden sind. Die Konstanz des molaren Verhältnisses bei zwei verschiedenen Wellenlängen zeigt, daß nur eine Verbindung gebildet wird.

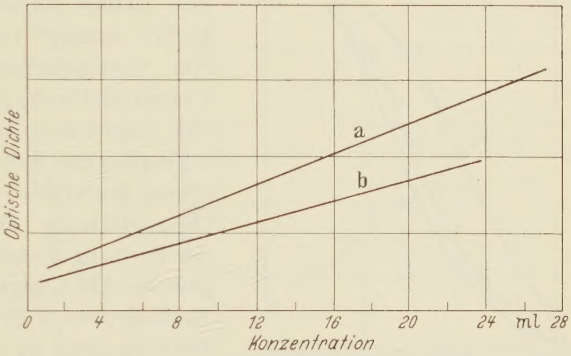


Abb. 3. Gültigkeit des BEERschen Gesetzes: *a* 21 mg Reagens + 0 bis 25 ml Uranylsalzlösung (0,96 mg/ml) in 50 ml bei 400 mμ; *b* 12 mg Reagens + 0 bis 25 ml Uranylsalzlösung (0,24 mg/ml) in 50 ml bei 400 mμ.

Bestimmung des Urans. In Abb. 3 sind 2 Eichkurven wiedergegeben, die eine für höhere, die andere für niedrigere Konzentrationen an Uran. In beiden Fällen gilt das BEERsche Gesetz.

Tabelle 1.

Nr.	Element	Art der Störung	Bemerkungen
1	Ca, Ba od. Zn	keine	Sie können in großen Überschuß vorhanden sein.
2	Zr od. Fe^{III}	Niederschlagsbildung	Auch kleine Mengen stören.
3	Th	keine, wenn 0,24 mg ThO_2 auf 0,48 mg UO_2^{++} in 50 ml Lösung vorhanden sind.	Oberhalb dieser Grenze tritt Trübung ein.
4	V	keine, wenn 0,1 mg V_2O_5 auf 0,24 mg UO_2^{++} in 50 ml Lösung vorhanden sind.	Oberhalb dieser Grenze wird V gefällt.
5	Be	keine, bis zu 0,02 mg BeO auf 0,24 mg UO_2^{++} in 50 ml Lösung.	

Störungen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 (S. 163) zusammengefaßt.

Nitroso-R-Salz, (1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure).

Die Einführung einer Nitrosogruppe hat für gewöhnlich einen farbvertiefenden Effekt. Es ist daher verständlich, daß nicht nur die neue Verbindung, sondern auch die Komplexe, welche sie mit anderen Metallen bildet, eine tiefere Färbung aufweisen. Nitroso-R-Salz erzeugt mit sechswertigem Uran eine Orangefärbung. Ein Tropfen einer Uranylsalzlösung, die 4 mg UO_2^{++}/l enthält, entwickelt auf der Tüpfelplatte mit 2 Tropfen der 0,06%igen Nitroso-R-Salzlösung innerhalb von 3 min eine deutliche Orangefärbung. Die Stabilität und Tiefe der Färbung dieses Komplexes zeigen eine gewisse Abhängigkeit vom p_H-Wert. Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Tiefe der Färbung wird in Abb. 4 veranschaulicht. Die Farbintensität ist maximal im p_H-Bereich 4,6—6,4. Man mißt am besten bei p_H 4,6. Die Absorptionskurve des Komplexes im Verhältnis zu der des Reagenses ist in Abb. 5 wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß in dem Bereich von 460—470 mμ die Kurve beinahe horizontal verläuft; daher ist 465 mμ die optimale Wellenlänge.

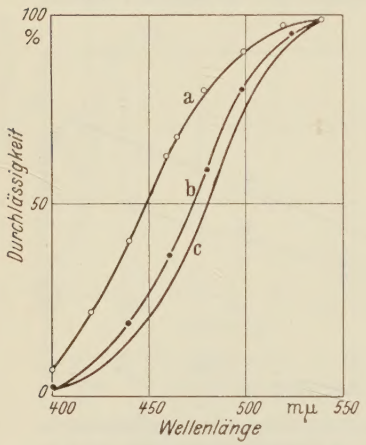


Abb. 4. Einfluß des p_H-Wertes auf die Absorption des Uranylnitroso-R-Salzkomplexes: *a*) Reagens, p_H zwischen 4,6 und 6,4; *b*) Komplex, p_H zwischen 4,02 und 4,6; *c*) Komplex, p_H zwischen 4,6 und 6,4.

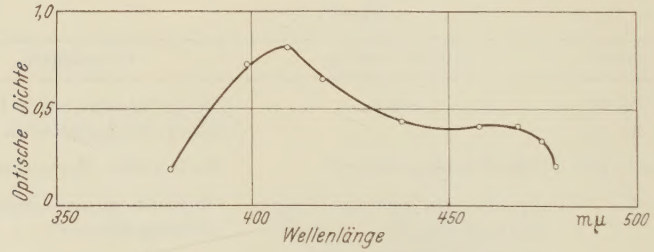


Abb. 5. Optische Dichte des Uranylnitroso-R-Salzkomplexes, bezogen auf das Reagens. Reagens: 6 mg/50 ml Lösung, p_H 4,6; Komplex: 6 mg Reagens + 9,6 mg UO_2^{++}/50 ml, p_H 4,6.

Die Zusammensetzung des Komplexes wurde wieder nach Jobs Methode bestimmt, die optischen Dichten wurden bei 465 mμ unter Benutzung von $1{,}704 \times 10^{-3}$ m Uranylnitrat- und Nitroso-R-Salzlösungen gemessen. Man entnimmt aus Abb. 6, daß das Maximum der Kurve bei

12 ml UO_2^{++}-Lösung liegt. Das entsprechende Volumen des Reagenses beträgt 8 ml. Die Zusammensetzung des Komplexes ist daher 3 UO_2^{++}: 2 Nitroso-R-Salz.

Bestimmung des Urans. Das Nitroso-R-Salz zeigt bei 465 mμ eine meßbare Absorption. Bei allen Messungen wurde das Reagens in großem Überschuß angewendet. Man erhält dem BEERschen Gesetz entsprechende Kurven, wenn man gegen das Reagens als Standard mißt. Dies ist besonders günstig, da das Verhältnis der Absorption des Komplexes zu

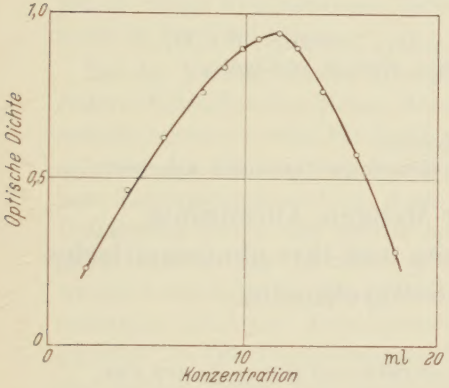


Abb. 6.

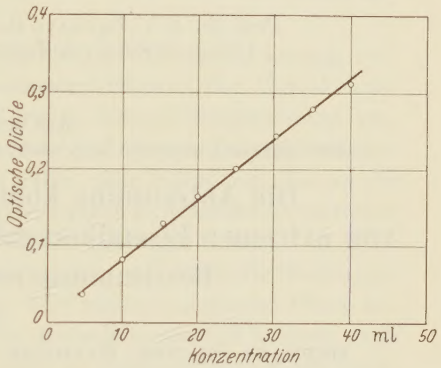


Abb. 7.

Abb. 6. Zusammensetzung des Komplexes nach JOBS Methode.
Abb. 7. Die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes für den Uranylnitroso-R-Salzkomplex.

derjenigen des Reagenses in einem Bereich von 450—470 mμ konstant ist. Abb. 7 zeigt, daß die Eichkurve bis zu 40 ml Uranylsalzlösung, entsprechend 9,6 mg UO_2^{++}, linear verläuft.

Störungen.
Tabelle 2.

Nr.	Element	Art der Störung	Bemerkungen
1	Th	0,68 mg ThO_2 auf 0,24 mg UO_2^{++} stören nicht.	Auch verhältnismäßig große Mengen Th stören nicht.
2	Fe^{III}	Mengen unter 0,004 mg Fe^{+++} auf 0,24 mg UO_2^{++} stören nicht.	Etwas größere Mengen Eisen stören jedoch.
3	Co	Darf nicht zugegen sein.	Auch sehr kleine Mengen dieses Metalls stören.
4	Zr und V	Sie werden beide gefällt.	

Schlußfolgerungen. Obwohl die Einfügung einer Nitrosogruppe in das Reagens die Farbe des Uranylkomplexes vertieft, treten die Störungen durch andere Elemente mehr hervor. Die Empfindlichkeit der Reaktion

ist ebenfalls geringer. Die Einführung einer Nitrosogruppe in das Reagens bietet also keine Vorteile. Die Zusammensetzung der beiden Komplexe ist nicht die gleiche; das R-Salz bildet einen 1:1-Komplex, während der Nitroso-R-Salzkomplex die Zusammensetzung 3 UO_2^{++}: 2 Nitroso-R-Salz besitzt.

Literatur.

[1] Currah, J. E., u. F. E. Beamish: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 609 (1947). — [2] Das Gupta, R. N.: J. Sci. ind. Res. **1950**, 9 B, 237. — [3] Gotô, H.: Sci. Reports, Tôhoku Imp. Univ. **29**, 287 (1940). — [4] Job, P.: Ann. Chimie. (10) **9**, 113 (1928).

Prof. Bh. S. V. Raghava Rao, Andhra University, J. V. D. College of Science & Technology, Waltair, Süd-Indien.

Aus dem Institut
für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck.

Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen und ihre photometrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin.

Von
Hermann Specker, Mathilde Kuchtner und Heinz Hartkamp.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 16. Februar 1954.)

Vor einiger Zeit berichteten wir über eine Methode zur Abtrennung des Aluminiums von Eisen durch Extraktion des Eisen(III)-rhodanids aus salzsaurer Lösung[4]. Als Extraktionsmittel führten wir mit außerordentlichem Erfolg ein Gemisch von Diäthyläther und Tetrahydrofuran ein. Es erschien uns wichtig und im Hinblick auf die Aluminiumbestimmung in Eisen und Stahl wünschenswert, die Eignung des Verfahrens zur Abtrennung extrem großer Eisenüberschüsse zu erproben. Zur Bestimmung der kleinen Aluminiumgehalte benutzten wir die Lichtabsorption des in Chloroform gelösten Aluminium-8-Oxychinolinchelates. Die Methode gliedert sich in drei Abschnitte:

1. Die Extraktion des Eisen(III)-rhodanids aus stark saurer Lösung,
2. die Extraktion des Aluminiums mit Oxychinolin-Chloroform ($p_H \approx 5$—6),
3. die Photometrierung des Chloroformauszuges.

Im einzelnen untersuchten wir den Einfluß der Probenvorbereitung, der Arbeitsgeräte, der Verunreinigungen in Reagenzien und die Wirkung von Zusätzen anderer Metall-Ionen auf die Genauigkeit der Trennung und der Aluminiumbestimmung. In den beiden folgenden Hauptabschnitten

werden wir zunächst über das Trennverfahren berichten und dann unsere Beobachtungen bei der Aluminiumbestimmung mitteilen.

1. Die Abtrennung des Aluminiums von Eisen.

a) *in Abwesenheit anderer Metall-Ionen.* Die Trennoperation unterscheidet sich in den Grundzügen nicht von dem früher beschriebenen Makroverfahren[4]. Wegen der Kleinheit der zu bestimmenden Aluminiumgehalte und mit Rücksicht auf deren photometrische Bestimmung sind jedoch einige Abänderungen notwendig und einige zusätzliche Störfaktoren zu berücksichtigen.

Bei der Extraktion des Eisen(III)-rhodanids aus saurer Lösung entsteht in beträchtlicher Menge Rhodanwasserstoffsäure. Den Extraktionsmitteln entstammende Peroxyde und kleine Mengen Salpetersäure veranlassen die Bildung von freiem Rhodan und dessen Polymerisations- bzw. Zersetzungsprodukten, meist als gelbe, zähe Schmieren, die an der Gefäßwand haften und bei der späteren Aluminiumextraktion teilweise gelöst werden. Die Lichtabsorption dieser Lösungen täuscht zu hohe Aluminiumgehalte vor. Die Rhodanidzersetzung wird durch die Mischungsenthalpie von Äther, Tetrahydrofuran und wäßrig salzsaurer Phase begünstigt. — Die Verunreinigungen der Extraktionsmittel können auch eine geringe Menge von Eisen(III)-Ionen zu zweiwertigem Eisen reduzieren. Dessen stark absorbierender Oxychinolinkomplex ist in Chloroform löslich und vereitelt die Aluminiumbestimmung. Es ist deshalb notwendig, die Reagenzien sorgfältig zu reinigen und gegebenenfalls die Salpetersäure möglichst vollständig durch Abrauchen mit Salzsäure zu entfernen.

Nach der Abtrennung des Eisens enthält die wäßrige Phase noch ziemlich viel Rhodanid bzw. Rhodanwasserstoffsäure, Äther und Tetrahydrofuran. Durch kurzes Schütteln mit Äther, danach mit Chloroform, entfernt man den größten Teil davon. Der Rest ist für die Aluminiumbestimmung unschädlich.

Zu unseren Arbeiten benutzten wir Lösungen von analysenreinem Eisen(III)-ammoniumsulfat und Aluminiumchlorid, spektralreines Eisen* und Stähle mit spektroskopisch ermittelten Aluminiumgehalten. Vorversuche zur Fe-Extraktion bestätigten die schon früher gefundene optimale Säurekonzentration: 3 n Salzsäure.

Bei geringeren Aciditäten muß man öfter ausschütteln, während bei höheren Säuregraden das Rhodanid rasch zerfällt. — Unter den von uns erprobten Bedingungen werden keine nachweisbaren Mengen Aluminium zusammen mit Eisen extrahiert.

* „Iron sponge, spectrographically standardised", Herst.: Johnson & Matthey Co., Ltd.

b) *Eisenabtrennung in Gegenwart von Mn, Ni, Co, Zn, Ce, Ca.* Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit Lösungen angestellt, welche neben dem Hauptbestandteil Eisen beträchtliche Mengen von Mn, Ni, Co, Ce^{III} oder Ca enthielten. Wir beschränkten uns darauf, die von Eisen befreite wäßrige Phase auf das betreffende Ion hin zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Der Einfluß der Zusätze auf die Aluminiumbestimmung wird im folgenden Abschnitt geschildert.

Tabelle 1. *Das Verhalten verschiedener Kationen bei der Eisenextraktion.* (Die wäßrige Phase wurde je dreimal extrahiert: 1. mit 30 ml Äther + 30 ml Tetrahydrofuran, 2. mit 20 ml Äther + 20 ml Tetrahydrofuran, 3. mit 20 ml Äther. Bei der 2. Extraktion wurden noch 10 ml Ammoniumrhodanidlösung zugesetzt.)

Nr.	mg Fe vorgelegt	mg Me vorgelegt	HCl-Konzentration	Me-Bestimmungsform	mg Me gefunden	mg Me Differenz	Bemerkungen
		Ca^{2+}					
1	50,0	49,5	3 n	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	49,3	—0,2	Mittel aus 2 Best.
		Ni^{2+}	1,5 n				
2	50,0	51,2	—5 n	Ni (Diacetyldioxim)$_2$	50,8	—0,4	Mittel aus 4 Best.
		Mn^{2+}					
3	50,0	50,3	3 n	$Mn_2P_2O_7$	50,3	—	
		Ce^{3+}	1,5 n				
4	50,0	51,3	—3 n	Ce_2O_3	50,8	—0,5	Mittel aus 5 Best.
		Co^{2+}					
5	50,0	50,0	3 n	—	0	50	Co^{2+} in der wäßrigen Phase nicht mehr nachweisbar!

Tab. 1 zeigt, daß das zweiwertige Kobalt ebenso vollständig und ebenso selektiv wie vergleichbare Mengen von Fe(III)-Ionen extrahiert wird. Wir werden demnächst eine Arbeitsvorschrift zur Anreicherung und Bestimmung von Kobalt auf dieser Grundlage angeben.

2. Die Bestimmung des Aluminiums.

Die von Gentry und Sherrington[1] sowie von Sandell[3] beschriebene Photometrierung des Aluminiums als 8-Oxychinolinchelat in Chloroform besitzt gegenüber anderen, auf der Bildung von Farblacken beruhenden photometrischen Verfahren einige Vorzüge: Das absorbierende System ist sehr übersichtlich, erreicht sofort den endgültigen Wert der Lichtabsorption, die dann über längere Zeit konstant bleibt, und wird von kleinen Schwankungen des p_H-Wertes in der Ausgangslösung nicht berührt. Die Acidität beeinflußt lediglich die Aluminiumextraktion; diese ist nach den genannten Autoren in den leicht einstellbaren p_H-Bereichen von 5—6,5 und von 8—11,5 vollständig.

Wir benutzten darum diese Methode zur Bestimmung des Aluminiums über einen Konzentrationsbereich von 0 –5 μg Al/ml, entsprechend absoluten Aluminiummengen von 0—250 μg, je nach dem Endvolumen des Chloroformauszuges. Die Eichung des Verfahrens ergab für die vorgelegte Aluminiumkonzentration $c = 0$ positive, mit einem maximalen Betrag von $\Delta E \approx 0{,}3$ streuende Extinktionswerte. Die Extinktion der zur Extraktion des Aluminiums benutzten 1%igen Lösung von Oxychinolin in Chloroform ist nur etwa 0,007, gemessen gegen Chloroform. Die relativ hohe Lichtabsorption der Leerproben kommt im wesentlichen durch die Gehalte der Acetatpuffer an Eisen und Aluminium zustande. Diese liegen

Abb. 1.

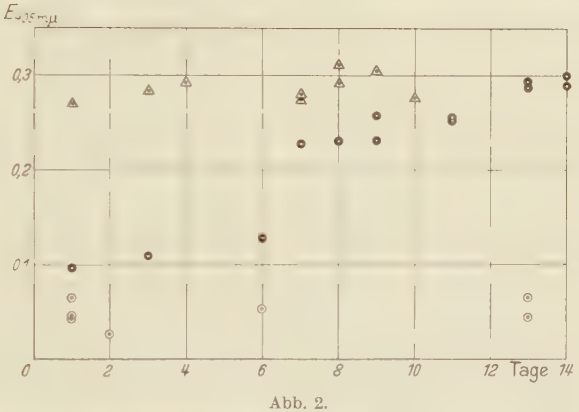


Abb. 2.

Abb. 1. Leerwertextinktionen mit frisch angesetzten Pufferlösungen. ● Puffer nicht gereinigt, ⊙ Puffer gereinigt.

Abb. 2. Änderung der Leerwertextinktionen mit dem Alter der Lösungen. Die Lösungen 1 (●) und 2 (▲) wurden nicht gereinigt. Lösung 1 wurde in Glas, Lösung 2 in Polyäthylen aufbewahrt. Lösung 3 (⊙) wurde mit Oxychinolin-Chloroform extrahiert und in Polyäthylen aufbewahrt.

bei handelsüblichen analysenreinen Präparaten (Merck, „pro analysi") erheblich unter der vom Hersteller garantierten Höchstgrenze. Die absoluten Mengen sind aber von der gleichen Größenordnung wie das zu bestimmende Aluminium. Abb. 1 zeigt die Streuung der Leerwertextinktionen verschiedener, frisch angesetzter Pufferlösungen. Abb. 2 läßt erkennen, daß die in gläsernen Standflaschen aufbewahrten Lösungen mit der Zeit Spuren von Aluminium (oder Eisen) aus dem Glas aufnehmen. Man beseitigt diese Störungen durch Extraktion der Pufferlösung mit Oxin-Chloroform und durch Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen. Die Wirkung dieser Maßnahmen zeigen die Abb. 1 und 2.

Analysenreines Ammoniumrhodanid ist praktisch frei von Aluminium und braucht nicht besonders gereinigt zu werden.

Die genannten Störfaktoren sind praktisch ohne Einfluß auf die Steigung der Eichkurve. Durch Mitteilung über 35 Einzelwerte, von denen 26 rechnerisch und 9 graphisch gewonnen wurden, fanden wir

$$tg\,\varphi = \frac{\Delta\, E_{405\ m\mu}}{\Delta\, C} = 0{,}191 \pm 0{,}005 \qquad (C = \mu g\ Al/ml).$$

Berücksichtigt man nur die Eichkurven, die unter peinlicher Vermeidung der angeführten Fehler gewonnen wurden, so erhält man (aus 7 Einzelwerten)

$$tg\,\varphi = 0{,}186 \pm 0{,}003.$$

Dieses Resultat macht die Aufstellung einer vollständigen Eichkurve überflüssig. Man braucht nur an die mit allen Reagenzien bestimmte Leerwertextinktion eine Gerade entsprechender Steilheit anzutragen. Diese Gerade gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion für den Bereich von 0—5 μg Al/ml richtig an (Abb. 3).

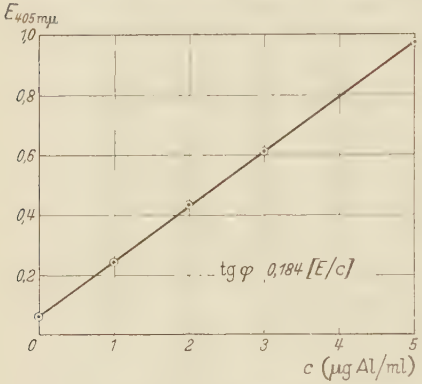


Abb. 3. Eichkurve zur Aluminiumbestimmung.

In der Tab. 2 sind einige Analysenergebnisse zusammengestellt. Al wurde als $AlCl_3$ vorgelegt. Der Aluminiumgehalt der Stammlösung wurde gravimetrisch bestimmt.

Aus den Werten der Tab. 2 ergibt sich bei einer Vorlage von $50{,}0 \pm 0{,}2\,\mu$g Al eine mittlere Streuung der Einzelmessung von $\pm 1{,}6\,\mu$g Al/ml. Der Bestimmungsfehler ist also 3% im Mittel.

Zur weiteren Überprüfung des gesamten Verfahrens analysierten wir einige Stähle, deren Al-Gehalt zuvor spektroskopisch bestimmt worden war. Die Tab. 3 enthält die photometrisch nach Abtrennung des Eisens ermittelten Aluminiumgehalte.

Tabelle 2. *Photometrische Aluminiumbestimmung.*

Nr.	μg Al vorgelegt	μg Al gefunden	μg Al Differenz
1	$50{,}0 \pm 0{,}2$	47,0	— 3
2	$50{,}0 \pm 0{,}2$	47,5	— 2,5
3	$50{,}0 \pm 0{,}2$	51,2	+ 1,2
4	$50{,}0 \pm 0{,}2$	50,0	—
5	$50{,}0 \pm 0{,}2$	49,8	— 0,2
6	$50{,}0 \pm 0{,}2$	49,8	— 0,2
7	$50{,}0 \pm 0{,}2$	52,5	+ 2,5
8	$50{,}0 \pm 0{,}2$	49,8	— 0,2
9	$50{,}0 \pm 0{,}2$	50,7	+ 0,7
10	$50{,}0 \pm 0{,}2$	51,2	+ 1,2
11	$50{,}0 \pm 0{,}2$	50,7	+ 0,7

Von den im Abschnitt 1 b genannten zusätzlich eingeführten Kationen können nach Sandell[3] bei p_H 5 Vanadin, Nickel, Kobalt und Zink mit

Oxin-Chloroform extrahiert werden und die Aluminiumbestimmung stören, während Chrom, Mangan, Calcium und Magnesium in der wäßrigen Phase bleiben. Die Störung durch Kobalt entfällt wegen der völligen

Tabelle 3. *Photometrische Aluminiumbestimmung in Rohstählen.*

Nr.	Einwaage (mg)	spektroskopisch*	Al-Gehalt (%) photometrisch	
1	100,0	0,053	0,059	
2	100,0	0,053	0,050	
3	100,0	0,053	0,055	0,055
4	100,0	0,053	0,056	
5	100,0	0,053	0,057	
6	200,0	0,011	0,013	
7	200,0	0,011	0,014	
8	100,0	0,011	0,013	0,013
9	100,0	0,011	0,012	
10	100,0	0,011	0,011	
11	100,0	0,022	0,023	
12	100,0	0,022	0,020	
13	100,0	0,022	0,024	0,023
14	100,0	0,022	0,025	
15	100,0	0,045	0,045	

* G. Hartleif[2] findet bei spektroskopischer Al-Bestimmung in Stahl maximale Abweichungen von ± 0,002% Al bei Gehalten von 0,012—0,030% Al. Der maximale Fehler beträgt mithin etwa 7—15% des angegebenen Wertes.

Tabelle 4.

Al vorgelegt (μg)	Al-Konzentr. im $CHCl_3$-Extr. (μg/ml)	Me vorgelegt (μg)	Extinktion E_{405} mμ
50,0 ± 0,2	2	—	0,455
50,0 ± 0,2	2	Mn^{2+} 750	0,455
50,0 ± 0,2	2	„ 750	0,455
50,0 ± 0,2	2	V^{5+} 500	0,453
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,445
50,0 ± 0,2	2	Ni^{2+} 500	1,25
50,0 ± 0,2	2	„ 500	1,22
50,0 ± 0,2	2	Mg^{2+} 500	0,443
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,453
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,445
50,0 ± 0,2	2	Zn^{2+} 500	0,449
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,454
50,0 ± 0,2	2	Cr^{3+} 500	0,370
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,378
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,444
50,0 ± 0,2	2	„ 500	0,440

Abtrennung des Kobalts zusammen mit dem Eisen. Die vorstehende Tab. 4 (S. 171) zeigt den Einfluß von überschüssigem V, Cr, Mn, Ni, Mg oder Zn auf die Aluminiumbestimmung.

Übereinstimmend mit Sandell finden wir eine erhebliche Störung durch Nickel. Bemerkenswert ist die gelegentliche Behinderung der Aluminiumextraktion durch Cr^{III}-Ionen.

Die Extinktionen wurden mit dem Eppendorf-Photometer „Medeor" mit Hg-Lampe und Filter Hg 405 mμ gegen Chloroform gemessen; $d = 1$ cm.

3. Arbeitsvorschrift für die Aluminiumbestimmung im Stahl.

Reagenzien und Lösungen.

Salpetersäure, aus Quarz bidestilliert, zum Stahlaufschluß, in Polyäthylenflasche,
Natriumchlorid, p. a.,
Salzsäure, konzentriert, p. a., in Polyäthylenflasche,

Ammoniumrhodanidlösung: 500 g NH_4SCN werden in Wasser zu einem Liter gelöst,

Tetrahydrofuran: 1 kg technisch reines Tetrahydrofuran wird mit 25 g Eisen(II)-sulfat und 25 g Natriumhydroxyd 2 Std lang geschüttelt und dann destilliert,

Äther ist auf Peroxyde zu prüfen und gegebenenfalls zu reinigen,

Oxychinolin löst man in reinstem Chloroform zu einer 1%igen Lösung.

Acetat-Puffer: 247 g Ammoniumacetat, 109 g Natriumacetat und 6 ml Eisessig werden in Wasser zu 1 l gelöst. Die Lösung wird kurze Zeit mit einer 1%igen Oxychinolinlösung geschüttelt. Ein zweiter Auszug muß völlig farblos sein. Nach Abtrennung des Extraktes bewahrt man den Puffer in Polyäthylenflaschen auf.

Bestimmung.

Stahlaufschluß. In einem Quarzbecher schließt man etwa 100 mg Stahlspäne mit 3 ml konzentrierter Salpetersäure und 2 ml Salzsäure auf und dampft die Lösung zur Trockene. Zur Vermeidung von Aluminiumverlusten durch Verflüchtigung von $AlCl_3$ setzt man vorher eine Spatelspitze Natriumchlorid zu. Man raucht zur Entfernung von Nitrat noch einmal mit Salzsäure ab, nimmt dann mit 3 ml konzentrierter Salzsäure auf und verdünnt auf 30 ml.

Eisenextraktion. Man überführt die Lösung in einen Schütteltrichter von etwa 200 ml Inhalt und gibt 12 ml konzentrierte Salzsäure hinzu. Aus der sauren, kalten Lösung extrahiert man das Eisen mit 30 ml Äther + 30 ml Tetrahydrofuran nach Zusatz von 15 ml Ammoniumrhodanidlösung. Man wiederholt die Extraktion mit 20 ml Äther, 20 ml Tetrahydrofuran und 10 ml Ammoniumrhodanidlösung. Danach schüttelt man je einmal mit 20 ml Äther und mit 20 ml Chloroform aus. Der letzte Auszug muß völlig farblos sein. Die vier Extrakte werden verworfen. Der Ablauf des Schütteltrichters wird mit wenig Wasser ausgespült. — Arbeitszeit: 15 min.

Aluminiumextraktion. Die eisenfreie, saure Lösung wird mit 60 ml Pufferlösung auf p_H 5 –6 abgestumpft und mit 10 ml Oxychinolinlösung extrahiert. Den Extrakt füllt man in einen Meßkolben von 25—50 ml Inhalt. Man schüttelt noch einmal mit 10 ml Chloroform, läßt den Auszug in den Meßkolben fließen und füllt diesen mit reinem Chloroform auf. — Arbeitszeit 5 min.

Photometrierung. Man mißt die Extinktion des in Chloroform gelösten Aluminium-Oxychinolates gegen Chloroform mit $\lambda = 385$—410 mμ.

Zusammenfassung.

Es wird eine Arbeitsvorschrift zur schnellen und quantitativen Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen angegeben. Der Einfluß äußerer Faktoren — Reagenslösungen, Arbeitsgeräte — wird untersucht. Aus der Untersuchung der Störquellen wird eine Arbeitsvorschrift für die eichprobenfreie, photometrische Aluminiumbestimmung entwickelt.

Das Verfahren wurde bei der Analyse von Rohstählen erprobt. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stimmen mit denen anderer Methoden gut überein. Der Zeitaufwand für diese Analyse beträgt insgesamt etwa 30 min.

Literatur.

[1] Gentry, C. H. R., u. L. G. Sherrington: Analyst (London) **71**, 432 (1946). — [2] Hartleif, G.: Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 295 (1940). — [3] Sandell, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals, 2. Aufl., S. 152ff., New York 1950. — [4] Specker, H., u. H. Hartkamp: Diese Z. **140**, 353 (1953).

Privatdozent Dr. Hermann Specker, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186.

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München (Direktor: Prof. Dr. Dr. Johs. Brüggemann), Chemisches Laboratorium.

Kritische Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung organischer Substanzen vermittels polarisierter Zustände insbesondere im biologischen Material.

Von

Walther Krauss und Harald Grund.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. Februar 1954.)

Die bedeutende Empfindlichkeit und Bequemlichkeit colorimetrischer Methoden unter Verwendung polarisierter Molekülzustände hat dazu geführt, daß insbesondere für „Wirkstoffe", die nur in geringer Menge im biologischen Material vorkommen, diese Methoden immer mehr zur quantitativen Erfassung herangezogen werden, ohne daß sie hinsichtlich der Möglichkeiten und prinzipiellen Grenzen zumeist einer kritischen Betrachtung unterworfen werden.

Wir wollen nicht im einzelnen auf die vielen in der Literatur mit mehr oder weniger geringfügigen und oftmals problematischen Abänderungen angegebenen Methoden, die zumeist mit dem Namen des betreffenden Autors verbunden sind, eingehen, da sie im Prinzip auf den gleichen

Ursprung, das durch irgendeine Maßnahme polarisierte System des zu untersuchenden Stoffes, zurückgehen. Auf Grund einer Reihe von uns durchgeführter systematischer Untersuchungen derartiger polarisierter Zustände seien lediglich an einigen Beispielen, die aber für alle in Frage stehenden Verfahren gelten, entsprechende Überlegungen angestellt. Hierbei wollen wir unterscheiden zwischen Verfahren, die mit Primärkomplexen (Primärstoff + Komplexpartner) und solchen, die mit Folgeprodukten (Folgeprodukt + Komplexpartner) arbeiten.

1. Verfahren mit polarisierten Primärkomplexen.

a) Ganz allgemein handelt es sich hier bei den in Frage stehenden Verfahren um solche, bei denen durch ein elektrophiles Reagens (bimolekulare Reaktion) eine Polarisation des zu untersuchenden Moleküls erzwungen wird. Gleiches gilt prinzipiell auch für nucleophile Reagenzien. Als Reagens im ersten Falle können $SbCl_5$, $AlCl_3$, BF_3 u. a. Friedel-Crafts-Katalysatoren mit oder ohne Kokatalysator verwendet werden. Durch die Polarisation, die an einsamen Elektronenpaaren, C — O bzw. C = C Bindungen angreifen kann, wird das System in einen gegenüber dem normalen Grundzustand höheren Energiezustand gehoben, wobei eine beträchtliche Rotverschiebung der Absorption eintritt. Von den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoffes sind jedoch nur die eines Alkoholsauerstoffes und hier wiederum nur eines wirksam, wie wir an anderer Stelle zeigen konnten[7]. In jedem anderen Falle ist die Beteiligung eines Kokatalysators notwendig, wie wir ebenfalls schon ausgeführt haben. Zu beachten ist weiterhin, daß nach noch unveröffentlichten Messungen von uns die Lage des langwelligen Maximums eine Funktion der polarisierenden Substanz ist. Die folgenden Angaben beziehen sich auf $SbCl_6^-$ CH_3CO^+ als polarisierenden Stoff. An den prinzipiellen Überlegungen ändert dies jedoch nichts.

Für die bei der Reaktion des zu untersuchenden Moleküls mit dem polarisierenden Komplexpartner in bimolekularer Reaktion entstehenden Primärkomplexe gelten hinsichtlich der Wellenlängenverschiebung prinzipiell die erweiterten Gesetzmäßigkeiten des eindimensionalen Elektronengases, wie sie von H. Kuhn[9] für Farbstoffe abgeleitet wurden. Für λ_{max} gilt hiernach:

$$\lambda_{max} = \frac{1}{\frac{V_o}{h \cdot c}\left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8mc}\frac{N+1}{N^2 l^2}} \qquad (1)$$

λ_{max} = Maximum der langwelligsten Hauptbande,
V_o = Störenergie, h = Plancksches Wirkungsquantum,
m = Elektronenmasse, c = Lichtgeschwindigkeit,
N = Anzahl der π-Elektronen, l = —C = C-Abstand.

Somit ist die Form der langwelligsten Absorptionsbande eine eindeutige Funktion der Anzahl der π-Elektronen und der Länge der schwingenden

Kette. Für die Polyene ist in erster Näherung für den nichtpolarisierten Zustand $V_o \approx 2{,}20$ eVolt. Durch die Polarisation wird der Grundzustand energetisch gehoben und ein Teil der Energie V_o durch die Reaktion mit dem Komplexpartner aufgebracht. Nach unseren Versuchen ergibt sich für das polarisierte Molekül $V_o \approx 0{,}4$ eVolt ≈ 9 Kcal Mol. Mit der Polarisation sind wir also nahe an den Grundzustand des eindimensionalen Elektronengases, für den

$$\lambda_{\max\,(\mathrm{El}\cdot\mathrm{Gas})} = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{N^2 l^2}{N+1} \qquad (2)$$

gilt, herangekommen. Mit Formel (2) sind wir prinzipiell in der Lage, die obere Grenze für $\lambda_{\max}$ anzugeben und damit im Zusammenhang mit (1) auf Grund der bekannten Struktur der zu untersuchenden Substanz weitgehend zu entscheiden, ob ein Primärmaximum vorliegt oder nicht. Wir kommen hierauf noch bei den Verfahren, die mit Folgeprodukten arbeiten, zurück.

Über die experimentelle Ermittlung der spektralen Absorption der Primärkomplexe haben wir an anderer Stelle eingehend berichtet[8].

Die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums ist daher im Grund- und im polarisierten Zustand nur abhängig von der Zahl der resonanzfähigen π-Elektronen. In der Abb. 1 sind für einige Polyenverbindungen die gemessenen Absorptionsmaxima der polarisierten Zustände und die aus Gl. (2) berechneten Grenzwerte $\lambda_{\max\,\mathrm{El\cdot Gas}}$ angegeben.

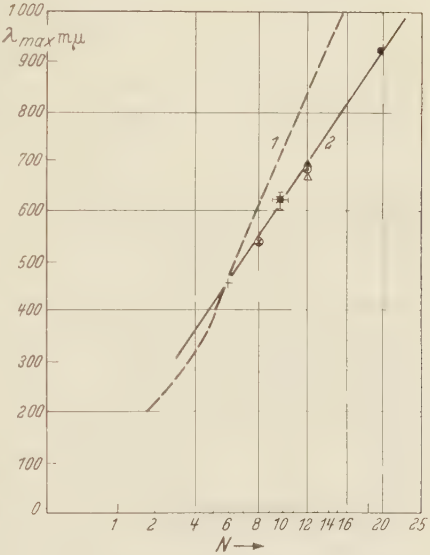


Abb. 1. $\lambda_{\max} = f(\sqrt{N})$ für einige Polyene im polarisierten Zustand (KSP). 1. $\lambda_{\max}$ berechnet nach der Formel 2. 2. $\lambda_{\max}$ gefunden. • Vitamin A-Alkohol (bzw. Ester), × Anhydrovitamin A ▲, 11-Phenylundecapentaenal△, 11-Phenylundecapentaenol, ■ β-Carotin, ○ Diphenylbutadien, ⊕ Diphenylhexatrien, ⊕ Diphenyloctatetraen, ⊙ Diphenyldecapentaen. Lösungsmittel: $CHCl_3$ Reagens: $SbCl_5\,CH_3CO^+$.

Hieraus geht klar hervor, daß die Lage des Absorptionsmaximums niemals für eine Substanz spezifisch ist, sondern nur für ein bestimmtes Elektronensystem. Das bedeutet aber, daß man aus dem Auftreten einer solchen Farbe nicht ohne weiteres auf den Stoff schließen kann, es sei denn, daß man den Ausschließlichkeitsbeweis auf anderem Wege geführt hat, was fast nie der Fall ist. Mit der Feststellung ist jedem Streit um irgendeine Spezifität derartiger Reaktionen, der immer wieder aus-

getragen wird, sowohl vom theoretischen als auch vom experimentellen Standpunkt der Boden entzogen.

Das gleiche gilt auch für das langwellige Maximum im UV derartiger Systeme, da auch dieses gemäß Gl. (1) eine Funktion der Kettenlänge und damit der Zahl der konjugierten π-Elektronen ist. In besonderen Fällen läßt sich allerdings durch Vergleich des Komplexspektrums (KSP) mit dem Grundspektrum (GSP) eine Differenzierung erreichen, wenn die Kettenlänge in beiden Fällen sich um eine Doppelbindung unterscheidet. So absorbiert Anhydrovitamin A im Komplex bei 620 mμ, wie das Vitamin A selbst, im GSP jedoch bei 370 mμ gegenüber dem Vitamin A-Alkohol, der bei 332 mμ in $CHCl_3$ absorbiert. Demgegenüber sind aber durchaus Substanzen denkbar und bekannt, die sowohl im KSP wie im GSP jeweils an der gleichen Stelle absorbieren. Dies bedeutet eine Einschränkung der Differenzierungsmöglichkeit und ist in jedem einzelnen Falle zu diskutieren.

Hierzu kommt noch, daß Cis-Trans-Isomere, die nur teilweise oder gar nicht biologisch wirksam sind, im Falle der Polarisation, durch Aufhebung der Isomerien an der gleichen Stelle absorbieren können, wie die biologisch wirksame Substanz. In diesem Falle wird mit dem KSP ein zu hoher Gehalt an biologisch wirksamer Substanz ermittelt. Durch einen Vergleich mit GSP, bei dem die Absorptionsmaxima nicht zusammenfallen, wäre eine Bestimmung möglich.

b) Nehmen wir nun an, es sei tatsächlich festgestellt oder anzunehmen, daß die gefundenen spektralen Absorptionen nur der vermuteten Substanz zukommen können, was natürlich für das Arbeiten mit reinen Substanzen ohne weiteres richtig ist, so treten bei der Bestimmung eine Reihe weiterer Schwierigkeiten auf, die sehr genau beachtet werden müssen. Zunächst ist festzustellen, ob wir es bei der gefundenen „Farbe" mit einem Primärkomplex zu tun haben oder nicht.

Aber selbst wenn alle diese Vorermittlungen positiv sind, so haben wir damit zu rechnen, daß diese Primärkomplexe mehr oder weniger stabil sind und teilweise mit recht beträchtlicher Geschwindigkeit, die sogar größer oder kommensurabel mit ihrer Bildungsgeschwindigkeit sein kann, weiter regieren.

Brüggemann, Krauss und Tiews[1] haben für den Fall des polarisierten Vitamin A-Komplexes auf den Einfluß der Zerfallsgeschwindigkeit auf die Messung hingewiesen und allgemeine verfahrenstechnische Maßnahmen zur Ausschaltung angegeben.

In der Tab. 1 sind die abgeschätzten Konstanten für die Bildungsgeschwindigkeit und die Zerfallsgeschwindigkeit einiger Polyenverbindungen aus unseren Versuchen angegeben. Es wurden vereinfachend jeweils Reaktionen zweiter Ordnung angenommen, die etwa nach folgendem Schema verlaufen sollen:

$$\begin{array}{l} A \\ \quad\searrow^{+Ko} \\ \quad\ \ {\scriptstyle k_1}\searrow \\ \quad A\text{—}Ko \\ \quad\quad\searrow^{+A} \\ \quad\quad\ \ {\scriptstyle k_2}\searrow \\ \quad\quad A_2 + Ko \end{array} \qquad \text{I.}$$

Hierin sind A die Ausgangssubstanz, Ko der polarisierende Komplexpartner. Eine Rückreaktion des polarisierten Moleküls $[A — Ko]$ ist nicht angenommen, da sie nach unseren Versuchen nicht ins Gewicht fällt. Für die quasi stationäre Konzentration des polarisierten Moleküls $[A — Ko]$, die in die Extinktionsbestimmung eingeht, ergibt sich nach der üblichen Bodensteinschen Kinetik:

$$[A — Ko] = \frac{k_1 [A]\,[Ko]}{k_2 [A]} \qquad \text{II.}$$

Tabelle 1.

Substanz $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³	$[CH_3CO^+SbCl_6^-]$ Mol 10^{-5}/cm³	k_1 Mol^{-1} cm³ sec^{-1}	k_2	τ_{o_1} sec	τ_{o_2} sec	$\frac{\tau_{o_2}}{\tau_{o_1}}$
Diphenylbutadien . . .	66	$\approx 10^3$	$\approx 7 \cdot 10^5$	$\approx 10^4$	≈ 140	$\approx 0{,}014$
Diphenylhexatrien . . .	66	$\approx 10^5$	$\approx 10^6$	$\approx 10^2$	≈ 30	$\approx 0{,}30$
Diphenyloctatetraen . . .	7,4	$\approx 10^7$	$\approx 10^6$	≈ 1	≈ 60	$\approx 60{,}0$
Diphenyldecapentaen . .	7,4	$> \approx 10^7$	$\approx 10^6$	$\approx 0{,}1$	≈ 60	$\approx 600{,}0$
Vitamin A-Alkohol . . .	7,4	$\gg \approx 10^7$	$\approx 10^6$	$\gg \approx 0{,}1$	≈ 90	$\approx 900{,}0$
Vitamin A-Acetat	7,4	$\gg \approx 10^7$	$\approx 8 \cdot 10^5$	$\gg \approx 0{,}1$	≈ 120	$\approx 1200{,}0$
Vitamin A-Palmitat . . .	7,4	$\gg \approx 10^7$	$\approx 5 \cdot 10^5$	$\gg \approx 0{,}1$	≈ 180	$\approx 1800{,}0$
Anhydrovitamin A . . .	7,4	$\gg \approx 10^7$	$\approx 10^5$	$\gg \approx 0{,}1$	≈ 240	$\approx 2400{,}0$
Vitamin A_1-Aldehyd . . .	7,4	$\gg \approx 10^7$	$\approx 10^5$	$> \approx 0{,}1$	≈ 240	$\approx 2400{,}0$
Phenylundecapentaenol .	7,4	$> \approx 10^7$	$\approx 3 \cdot 10^5$	$> \approx 0{,}1$	≈ 60	$\approx 600{,}0$
Phenylundecapentaenal .	7,4	$> \approx 10^7$	stabil	$> \approx 0{,}1$	$\approx \infty$	$\approx \infty$

Die Bildungsgeschwindigkeiten sind sowohl wesentlich kleiner als auch größer als die Zerfallsgeschwindigkeiten. Da man jedoch nur für $k_1 \gg k_2$, wobei die untere Grenze $k_1 \approx 20 \cdot k_2$ ist, erwarten kann, daß das Verfahren für eine analytische Methode möglich ist, so muß bei der Ausarbeitung jeder Methodik auf diesen Umstand besonders Rücksicht genommen werden. Statt der Ermittlung von k_1 und k_2, was unter Umständen nicht ganz einfach ist, kann man sich auch praktisch der „Halbwertszeiten" des Extinktionsanstieges τ_{o_1} bzw. des Abfalles τ_{o_2} bedienen. Es muß dann für die untere Grenze gelten $\tau_{o_2} \approx 20\,\tau_{o_1}$. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die gemessenen Halbwertszeiten nicht ohne weiteres in kinetische Gleichungen eingesetzt werden können.

Über die Ermittlung der Halbwertszeiten vergleiche Brüggemann, Krauss und Tiews[1]. Hier wurde die Bildungsgeschwindigkeit des Vitamin A-Komplexes vernachlässigt, weil $\frac{\tau_{o_2}}{\tau_{o_1}} \approx 1200$ ist, wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht. In der folgenden Abb. 2a ist ein ganz allgemeiner

Fall für den Einfluß von τ_{o_2} und τ_{o_1} auf die Erfassung der Konzentration des Primärkomplexes dargestellt. Es ist hierbei angenommen, daß τ_{o_1} = 1,0 ist, während τ_{o_2} variiert. Mit einer üblichen extrapolatorischen

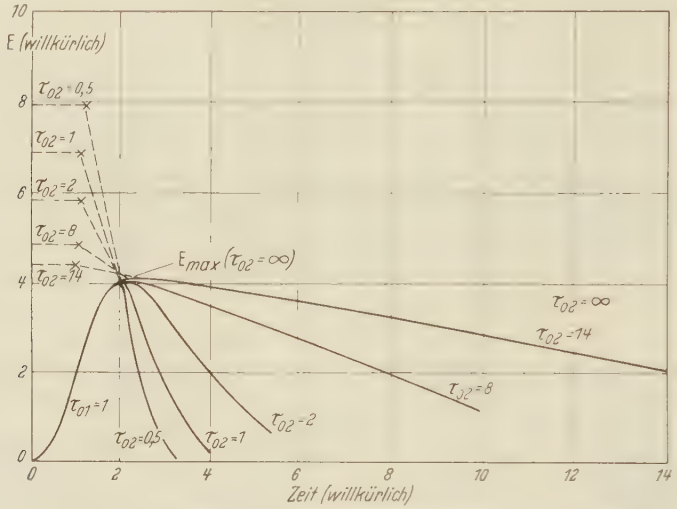


Abb. 2a. Abhängigkeit der Extinktionsanzeige von τ_{o_2} (τ_{o_1} = const.).

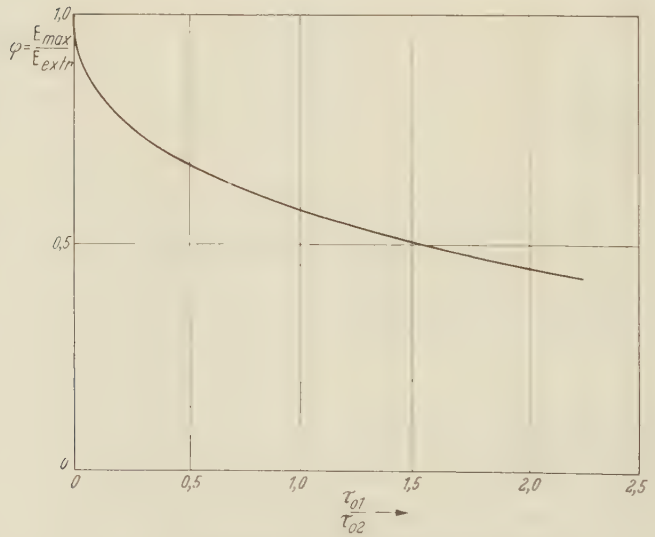


Abb. 2b. Abhängigkeit der Extinktionsabweichung von τ_{o_2}/τ_{o_1}.

Maßnahme für die Abfallkurven wurden die theoretischen Maximalextinktionen der Primärkomplexe ermittelt. Die Abweichung der maximal meßbaren Extinktion von der maximal möglichen für verschiedene

Werte $\frac{\tau_{o_2}}{\tau_{o_1}}$ ist in der Abb. 2b wiedergegeben. Danach kann man also nur wenn $\tau_{o_2} \geq 20\,\tau_{o_1}$ ist erwarten, daß die maximal meßbare Extinktion mit der theoretischen Höchstextinktion für den Komplex weitgehend übereinstimmt. In allen anderen Fällen muß mit einer beträchtlichen Zerstörung des Primärkomplexes gerechnet werden, die noch dazu unreproduzierbar sein kann.

Für $\tau_{o_2} < 30$ sec ist größte Vorsicht am Platze, da bei den üblichen Meßmethoden durch den Einfluß von Diffusionsvorgängen beträchtliche Unreproduzierbarkeiten der Messung eintreten können.

Nach dem Vorstehenden ist ein analytisches Verfahren der genannten Art zum Beispiel möglich in bezug auf die Reihe der Diphenylpolyene vom Diphenyloctatetraen an aufwärts.

Selbst wenn nun auf diese Weise für ein Verfahren gezeigt ist, daß es mit reinen Substanzen durchführbar ist, so sind im Hinblick auf die Folgereaktionen die von Brüggemann, Krauss und Tiews[1] angegebenen verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Eliminierung von Differenzen von τ_o der Eichsubstanz und τ_o des Untersuchungssystems zu beachten.

c) Ist ein Verfahren unter Anwendung der nach a und b gegebenen Kriterien mit der reinen Substanz als durchführbar zu bezeichnen, so sind bei der Anwendung auf das biologische Material weiterhin folgende Punkte zu beachten.

1. Da die polarisierten Primärkomplexe zumeist sehr reaktionsfähige Gebilde sind, so sind sie auch in der Lage, mit Fremdstoffen, z. B. ganz allgemein X und Y, zu reagieren, die aus dem biologischen System, wenn auch nur in sehr geringer Konzentration in die Untersuchungslösung gebracht werden. Hierdurch wird im allgemeinen der Extinktionsabfall gegenüber dem der reinen Substanz geändert. Ganz allgemein kann man beispielsweise folgendes annehmen:

$$\begin{array}{ccc} & A & \\ & & +Ko \\ & k_1 & \\ A_2 + Ko \leftarrow & \frac{k_2}{+A} & A\text{—}Ko \\ & & X \\ & +Y \diagup k_4 \quad k_3 & \\ & \quad \diagup \qquad \diagdown & \\ XY & & Ko \end{array}$$

Hieraus folgt für die quasi stationäre Konzentration des Primärkomplexes:

$$[A\text{—}Ko] = \frac{k_1[A][Ko]}{k_2[A] + k_3[X] + k_4[Y] + \dots}.$$

Da anzunehmen ist, daß k_3 und $k_2 > k_4$ sind, können die Reaktionen mit den Fremdstoffen X und Y sich durch Summation im Nenner beträchtlich auswirken und zu Fehlmessungen führen, wenn man den

gegenüber der reinen Substanz (Eichsubstanz) geänderten Abfall nicht in Rechnung stellt. Erschwerend kommt hinzu, daß in Untersuchungslösungen der gleichen biologischen Substanz, jedoch verschiedener Herkunft, die Störsubstanzen in variabler Konzentration vorhanden sein können und so einen zusätzlichen störenden Effekt ausüben. Es muß daher in jedem Falle geprüft werden, ob die Abfallgeschwindigkeit noch in einem vertretbaren Verhältnis zur Bildungsgeschwindigkeit steht. Aber auch wenn dies der Fall ist, muß auf jeden Fall der gegenüber der Eichlösung geänderte Extinktionsabfall entsprechend in Rechnung gesetzt werden.

2. Da die Folgereaktionen des Primärkomplexes im allgemeinen eine Aktivierungsenergie von ≈ 9 Kcal haben, dürfte sich der Extinktionsabfall um $\approx 5\%$ für 1° Temperaturänderung verändern. In den von Brüggemann, Krauss und Tiews[1] angegebenen Versuchen für die Vitamin A-Reaktion war kein Temperaturkoeffizient einzusetzen, weil sein Einfluß durch ein extrapolatorisches Verfahren eliminiert wurde. Wenn B. P. Müller[11] für die Vitamin A-$SbCl_5$-Reaktion einen geringeren Temperaturkoeffizienten (0,5—1,0% je Grad) findet, so ist dies nur scheinbar. Er arbeitet mit Glasfiltern, bei denen wegen der großen Halbwertsbreite Überstrahlungen möglich sind, so daß scheinbar eine Verringerung des Abfalles bei S 61 gegenüber einer spektrographischen Messung bei 620 mμ eintritt. Zum anderen mißt er mit nur jeweils einem Wert nach 60 sec.

Nach den in den vorstehenden Abschnitten dargestellten Ergebnissen unserer allgemeinen Untersuchungen muß bei der colorimetrischen Bestimmung, namentlich im biologischen Material unter Verwendung mehr oder weniger stabiler polarisierter Primärkomplexe gefordert werden:

1. Die Feststellung, daß nur die zu bestimmende Substanz für das Absorptionsspektrum verantwortlich sein kann.

2. Die Bildungsgeschwindigkeit des polarisierten Primärkomplexes und die Geschwindigkeit seiner Folgereaktionen müssen in einem bestimmten Verhältnis (mindestens $\tau_{o_2} \approx 20\,\tau_{o_1}$) sowohl bei der reinen Substanz als auch in dem Untersuchungssystem zueinander stehen.

3. Bei der Untersuchung im biologischen Material ist für jedes System gesondert zu prüfen, ob nicht durch Störsubstanzen die Forderungen nach 2 ungünstig beeinflußt werden.

4. Es ist der Temperaturkoeffizient der Folgereaktionen zu beachten.

5. Es sind die früher für Vitamin A angegebenen verfahrenstechnischen Vorschriften zu berücksichtigen.

2. Verfahren mit Folgeprodukten der Primärkomplexe.

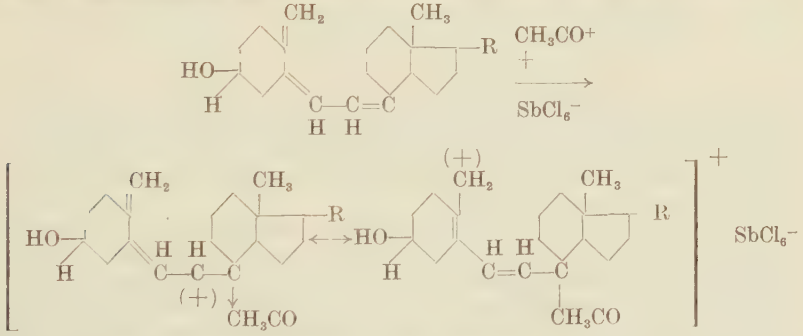
Wir haben bisher nur solche Verfahren besprochen, bei denen die Primärkomplexe für die Messung herangezogen werden. Sie sind die-

jenigen, die nach unserer Meinung, wenn man die notwendigen Kriterien anwendet, wohl einzig und allein eine exakte Bestimmung zulassen.

Es gibt nun eine ganze Reihe von Verfahren, bei denen nicht die Primärkomplexe, sondern irgendwelche Folgeprodukte herangezogen werden, die unter den gerade gewählten Bedingungen mit den Reagenzien irgendwelche „Farben" ergeben. Hier ist nach allem, was wir über solche Reaktionen wissen, die größte Vorsicht geboten, wenn man sie nicht schon wegen ihrer mangelhaften Empfindlichkeit verwerfen sollte. Hierhin gehören z. B. die Bestimmung des Cholesterins nach Salkowsky u. a., die Bestimmung östrogener Hormone, die Bestimmung von Vitamin D nach Diemair u. Manderscheid und viele andere mehr.

a) Wir wollen beispielsweise die Cholesterinbestimmung, die Ergosterinbestimmung sowie die genannte Vitamin D-Bestimmung heranziehen. Alle Methoden sind typische Beispiele für solche Reaktionen, die man vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus sehr kritisch betrachten muß, so sehr auch die große Schwierigkeit der Bestimmung von Wirkstoffen im biologischen Material dazu verleiten mag, Methoden zu verwenden, die durch das Auftreten irgendeiner Farbe gekennzeichnet sind. Das allgemeine Reaktionsschema I zeigt, daß für das Auftreten derartiger Folgeprodukte im reinen System Folgereaktionen des Primärkörpers verantwortlich sind*.

Betrachten wir zunächst die Reaktion nach Diemair u. Manderscheid[4]. Hier wird zur Bestimmung ein Molekülzustand verwendet, der sich nach einer längeren Reaktionsdauer aus dem bei 500 mμ absorbierenden Folgeprodukt** des primären polaren Zustandes bildet. Der primäre polarisierte Zustand hat folgende Struktur:



* Übrigens sei hier ein Irrtum im Vogel-Knobloch „Chemie und Technik der Vitamine (1950), Band I" S. 186, richtiggestellt. Die Verschiebung des UV-Maximums für Vitamin D_2 gegenüber Ergosterin nach kurzen Wellenlängen ist durch die Vermehrung der Konjuenbindungen nicht zu erklären. Es sollte gerade dann das Umgekehrte der Fall sein. Es wäre eher zu erwarten, daß das Hauptmaximum des Ergosterins tiefer liegt.

** Ob es sich hierbei vielleicht um das Isotachysterin nach Inhoffen, Brückner und Gründel [Ber. dtsch. chem. Ges. 87, 1 (1954)] früher auch Precalciferol genannt (Vogel-Knobloch, S. 467) handelt, mag zunächst dahingestellt bleiben.

Da dessen langwelliges Hauptabsorptionsmaximum bei $\lambda_{max} \approx 370\,m\mu$ nach der Abb. 1 (S. 175) zu vermuten ist, haben wir versucht, dieses Primärmaximum zu vermessen. Es gelang uns, zwischen 370 und 380 $m\mu$ ein sehr kurzlebiges Absorptionsmaximum aufzuzeigen. Wegen dessen Kurzlebigkeit war eine genaue Vermessung bisher nicht möglich. Daß dieser Primärzustand nur eine kurze Lebensdauer haben kann, ergibt sich aus der Bildungsgeschwindigkeit seines Folgeproduktes, dem bisher schon bei 500 $m\mu$ bekannten Komplex. Für uns wesentlich ist hieraus, daß die Absorption bei 500 $m\mu$ schon ein Folgeprodukt ist. Die OH-Gruppe trägt zur eigentlichen Farbreaktion keine Elektronenpaare bei, wie Diemair und Manderscheid annehmen,

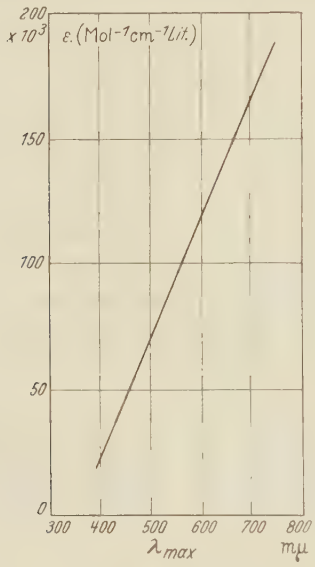


Abb. 3a.

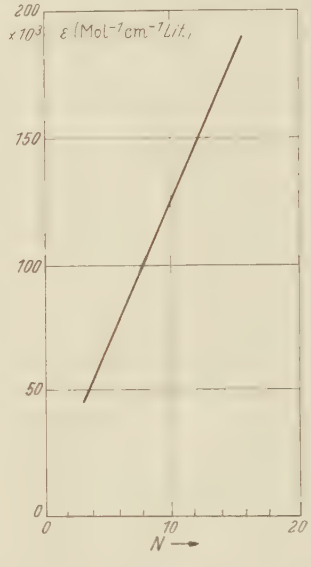


Abb. 3b.

Abb. 3a. Dekadischer Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von N für Polyene in $CHCl_3$ im polarisierten Zustand. Temperatur: 22° C. (Nach bisher unveröffentlichten Versuchen.)

Abb. 3b. Dekadischer Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von λ_{max}. Temperatur: 22° C.

da sie gar nicht in Konjugation zur —C = C-Kette steht. Es kann an ihr aber eine Reaktion wie bei Cholesterin eintreten.

Das Folgeprodukt, das bei 500 $m\mu$ absorbiert, hat in Gegenwart von CH_3COCl einen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, bezogen auf Vitamin D $\varepsilon \approx 60000$. Er fügt sich innerhalb der Fehlergrenze in die Reihe der Extinktionskoeffizienten für Polyenkomplexe ein. Daher ist anzunehmen, daß die erste Folgereaktion weitgehend zu diesem Produkt läuft, und daß bei der Reaktion keine Dimerisation oder Polymerisation eintritt, da hierdurch eine Verringerung des molaren Extinktionskoeffizienten eintreten müßte. Andererseits können wir zur Zeit noch keine plausible Formel für das Produkt angeben, die der Tatsache Rechnung trägt, daß in der resonanzfähigen Kette während der Reaktion noch zwei weitere Doppelbindungen in Konjugation entstehen.

Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Zahl der resonanzfähigen π-Elektronen bei Polyenen u. ä. ist in Abb. 3a dargestellt.

Im Gegensatz zu diesem ersten Folgeprodukt rührt das von Diemair-Manderscheid zur Messung bei 750 $m\mu$ herangezogene Produkt von einer Polymerisations-

reaktion her. Nach den Messungen der Autoren erhält man einen molaren Extinktionskoeffizienten, bezogen auf Vitamin D von ~ 7500 nach eigenen Messungen, die in Übereinstimmung mit Brüggemann, Krauss und Tiews[1] sind, 5500. Jedoch zeigen die Werte beträchtliche Schwankungen, was nicht verwunderlich ist. Da nach Abb. 3b ein entsprechender Komplexzustand einen Extinktionskoeffizienten 180000 haben sollte, so muß man annehmen, daß entweder ein unkontrollierbarer Zerfall bzw. eine Polymerisation eingetreten ist. Da auf der anderen Seite für einen polarisierten Komplex mit einer Absorption bei 750 mμ nach Abb. 1 ~ 14π-Elektronen notwendig sind, so müßte man annehmen, daß ~ 3 Moleküle Vitamin D unter Wasserstoffverschiebung polymerisieren. Dies würde bedeuten, daß der molare Extinktionskoeffizient bezogen auf Vitamin D 60000 sein müßte. Da er tatsächlich nur ~ 5000 ist, können also nur ~ 8% des Vitamins D in der vorher genannten

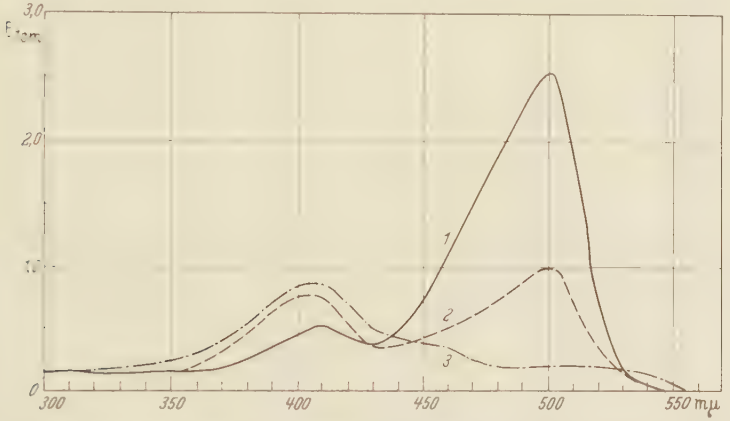


Abb. 4. Komplexspektrum (KSP) von Vitamin D_3 in Gegenwart von ($SbCl_5^-$ CH_3CO^+). *1* gemessen nach 15 min, *2* nach 45 min, *3* nach 120 min. Konzentrationen in der Reaktionslösung: Vitamin D_3: $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ Mole/ml, $SbCl_5^-$ CH_3CO^+ $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml. Lösungsmittel: $CHCl_3$. Temp.: 22° C.

Richtung reagiert haben und damit auch nur bei 750 mμ erfaßt werden. Daß es sich hierbei um einen polarisierten Komplex handelt, dürfte außer Zweifel stehen, da eine nicht polarisierte Substanz in diesem Gebiet keine elektronische Absorption mehr zeigen kann. Schon für eine Absorption von 620 mμ wäre bei derartigen Polyenen $N \to \infty$.

Wir haben daher die Vitamin D-Reaktion noch einmal einer genauen spektrographischen Prüfung unterzogen, deren prinzipielle Ergebnisse im folgenden dargestellt werden. Die Abb. 4 zeigt die Spektren bei der Reaktion von Vitamin D mit $SbCl_5$—CH_3COCl bei 22° C. Die Messungen erfolgten nach verschiedenen Zeiten. Das Primärmaximum ist hier nicht mehr sichtbar. Das Maximum bei 500 mμ ist stark ausgeprägt und geht mit der Zeit zurück. Dafür baut sich langsam ein solches bei 410 mμ auf. Eine Absorption bei 750 mμ ist nicht mehr zu erkennen.

Läßt man die Reaktion mit dem gleichen Reagens bei 60° C während einer Dauer von 10 min ablaufen, so findet man nach Abb. 5 (S. 184) ein scharfes Maximum bei 400 mμ, einige nur angedeutete bei höheren Wellenlängen; bei 750 mμ ist kein Maximum zu erkennen. Das gleiche Bild ergibt sich in Gegenwart von Guajacol.

Verwendet man nur $SbCl_3$-Lösung mit und ohne Guajacol, so tritt das von Diemair u. Manderscheid gefundene Maximum bei 750 mμ auf. Gleichzeitig ist aber auch hier ein stärkeres Maximum bei 400 mμ vorhanden (Kurve 3). Gegen-

über der Messung mit $SbCl_6^- CH_3CO^+$ ist die Absorption bei 400 mμ erniedrigt. Guajacol hat keinen Einfluß auf die Reaktion. Sein Zusatz ist vollkommen nutzlos, da eine inhibierende Wirkung auf den Farbabfall bei 750 mμ theoretisch unwahrscheinlich ist und bei der geringen Konzentration des polarisierten Komplexes ein meßbarer Extinktionsabfall innerhalb vernünftiger Meßdauer ebenfalls unwahrscheinlich ist.

Zur weiteren Präzisierung unserer Anschauungen haben wir vermittels der für die entsprechenden Zustände aus der Abb. 3b (S. 182) abzulesenden molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten die jeweiligen Konzentrationen des betreffenden polarisierten Zustandes (charakterisiert durch seine maximale Absorption) abgeschätzt und in Beziehung zu der vorgegebenen Vitamin D-Konzentration gebracht (Tab. 2, vgl. nach Abb. 4).

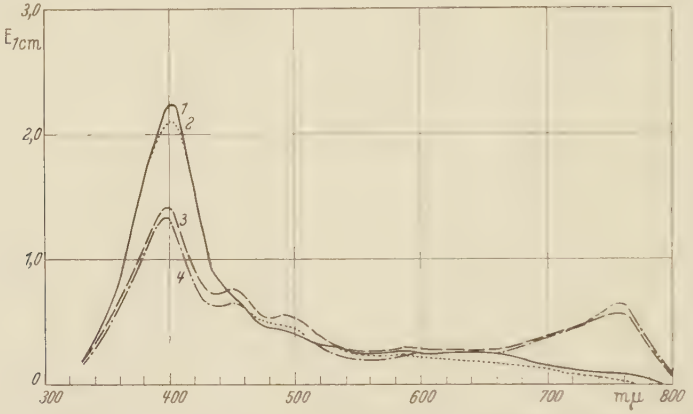


Abb. 5. Komplexspektrum von Vitamin D_3 nach Reaktion bei 60° C. Reaktionsdauer 10 min. *1* Reaktion in Gegenwart von $SbCl_6^- CH_3CO^+$; *2*: $SbCl_6^- CH_3CO^+$ + Guajacol; *3*: $SbCl_3$-Lösung; *4*: $SbCl_3$-Lösung + Guajacol. Konzentrationen in der Reaktionslösung: Vitamin D_3 $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml; $SbCl_6^- CH_3CO^+$ $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml; SbCl gesättigte Lösung (2 ml + 2 ml). Guajacolzusatz 5 Tropfen (!) einer 5%igen Guajacollösung auf 2,8 ml Reaktionslösung. Temp.: 60° C ± 0,1° C. Lösungsmittel: $CHCl_3$.

Tabelle 2.

Vitamin D_3 angewendet: $7{,}5 \cdot 10^{-8}$ Mol/ml.

λ_{max} mμ	Versuchsdauer: 15 min $E_{1\,cm}$	Mol x 10^{-8}/ml	Mol% Mol/Mol Vitamin D angew.	45 min $E_{1\,cm}$	Mol x 10^{-8}/ml	Mol% Mol/Mol Vitamin D angew.	2 Std $E_{1\,cm}$	Mol x 10^{-8}/ml	Mol% Mol/Mol Vitamin D angew.
500 ($\varepsilon \sim 7 \cdot 10^4$)	2,5	3,6	48	1,0	1,5	20	0,20	0,3	4
410 ($\varepsilon \sim 2 \cdot 10^4$)	0,5	2,5	33	0,8	4,0	51	0,90	4,5	60
		Σ 6,1	81		Σ 5,5	71		Σ 4,8	64

Nach 15 min Versuchsdauer würden somit 81% des vorgegebenen Vitamins D in Form der beiden Zustände wiedergefunden. Das bedeutet, daß die beiden polarisierten Zustände äquimolekular dem Vitamin D sind. Weiterhin ergibt sich, daß der Zustand bei 410 mμ durch ein Folgeprodukt des bei 500 mμ absorbierenden gebildet wird.

Für die Reaktion bei erhöhter Temperatur gemäß der Abb. 5 lassen sich in gleicher Weise nach Tab. 3 die Werte angeben:

Tabelle 3.
Vitamin D angewendet: $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol/ml.

max	$E_{1\,cm}$	Mol $\cdot 10^{-9}$/ml	Mol% Mol/Mol Vit. D angew.
Reagens: $SbCl_3$-Lösung + CH_3COCl mit und ohne Guajacol.			
750 ($\varepsilon \sim 1{,}8 \cdot 10^5$)	—	—	—
500 ($\varepsilon \sim 7 \cdot 10^4$)	0,2	0,3	2,0
400 ($\varepsilon \sim 2 \cdot 10^4$)	2,2	11,0	73,0
		11,3	75,0
Reagens: $SbCl_3$-Lösung mit und ohne Guajacol (DIEMAIR-MANDERSCHEID).			
750	0,7	0,39	2,6 (7,8)
400	1,4	7,0	47,0
		Σ 7,39	Σ 49,6

Hiernach zeigt sich, daß in jedem Falle die Reaktion zu dem Zustand bei 400 mμ bevorzugt ist. Das von DIEMAIR und MANDERSCHEID herangezogene Produkt erfaßt, wenn man voraussetzt, daß drei Moleküle Vitamin D polymerisiert sind, nur 7,8% des vorgegebenen Vitamins D. Es ist daher zu einer quantitativen Bestimmung ungeeignet. Das Maximum bei 500 mμ ist, obgleich es ein Folgeprodukt ist, auch auf Grund unserer Untersuchungen wesentlich geeigneter, wenn man auch bei ihm mit Schwankungen rechnen muß.

Als zweiten Fall wollen wir kurz die Verhältnisse beim Ergosterin untersuchen. Die Bildung eines primären farbgebenden polarisierten Komplexes ist hier möglich nach

Die in der Seitenkette *R* vorhandene Doppelbindung spielt keine Rolle, da ihre π-Elektronen nicht in Resonanz treten können. Der Komplex müßte bei 220 bis 240 mμ absorbieren. Nach LAMB, MÜLLER und BEACH[10] findet man jedoch ein Maximum bei 393 mμ. In Abb. 6 (S. 186) ist das von uns vermessene Spektrum in Gegenwart des Komplexpartners angegeben. Bei 393 mμ ergibt sich ein scharfes Maximum, dem in langsamer Reaktion ein zweites bei 500 mμ folgt. Das Maximum bei 393 mμ muß einem Folgeprodukt zugehören. Das eigentliche Primärmaximum liegt unter den Bedingungen der Komplexreaktion außerhalb des Meßbereiches. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient für 393 mμ ergibt sich zu $\varepsilon \sim 17000$. Dieser stimmt mit dem aus der Abb. 3b abzuschätzenden überein. Dies muß bedeuten, daß der polarisierte Komplex bei 393 mμ in äquimolekularer Menge zum Ergosterin vorliegt. Aus dem bei 500 mμ absorbierenden Zustand errechnen sich für diesen $6 \cdot 10^{-9}$ Mole, was 6% der hier vorgelegten Ergosterinkonzentration ($1{,}0 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml) entspricht. Da das Maximum bei 393 mμ sehr ausgeprägt ist, sehr schnell

aus dem Primärzustand entsteht und langsam weiterreagiert, dürfte es unter Berücksichtigung der von uns vorher genannten Kriterien gegebenenfalls zu einer Bestimmung geeignet sein, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß andere Steroide und Substanzen im Komplex an der gleichen Stelle absorbieren.

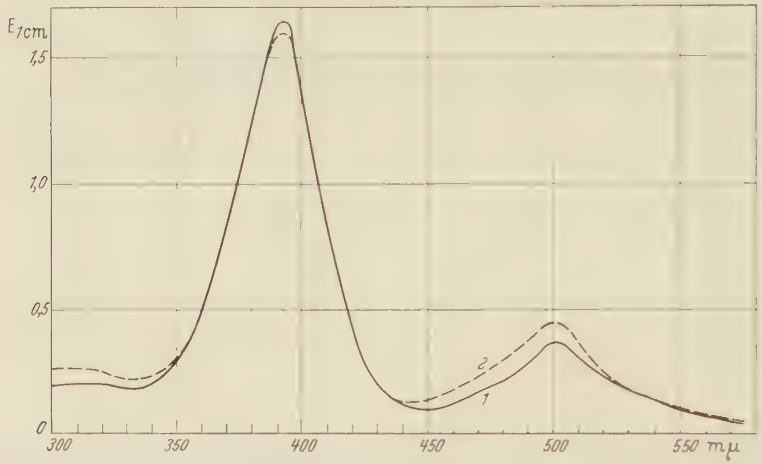


Abb. 6. Komplexspektrum bei Ergosterin: *1* nach 15 min, *2* nach 120 min gemessen. Konzentrationen in der Reaktionslösung: Ergosterin $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml, $SbCl_6^-$ CH_3CO^+ $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml. Temp.: 20° C. Lösungsmittel: $CHCl_3$.

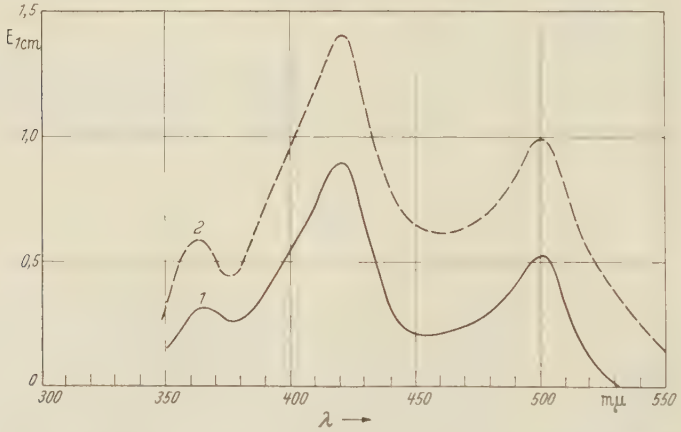
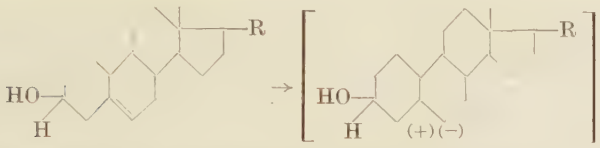


Abb. 7. Komplexspektrum von Cholesterin. *1* nach 15 min, *2* nach 60 min gemessen. Konzentrationen in der Reaktionslösung: Cholesterin $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml, $SbCl_6^-$ CH_3CO^+ $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Mole/ml. Temp.: 25° C. Lösungsmittel: $CHCl_3$.

Beim Cholesterin liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Der Primärkomplex ist unter den gewählten Bedingungen spektrophotometrisch nicht zu erfassen. In der Literatur wird für das polarisierte Cholesterin ein Maximum bei 360 mμ angegeben. Eigene Untersuchungen des Spektrums unter reaktiven Bedingungen zeigten jedoch, daß mindestens noch zwei weitere bei 420 und 500 mμ auftreten, die wesentlich intensiver sind als das bei 360 mμ (Abb. 7).



Rechnet man genau wie vorher die den absorbierenden Zuständen entsprechenden Molzahlen aus, so erhält man die Werte der Tab. 4:

Tabelle 4.
Cholesterin angewendet: $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ Mol/ml (nach Abb. 7).

λ_{max} mμ	$E_{1\,cm}$	Mol $\cdot 10^{-8}$/ml	Mol% Mol/Mol Cholesterin $\cdot$ 100
500	1,0	1,4	5,0
420	1,4	4,6	16,5 (33,0)
362	0,58	5,8	21,0 (42,0)

Somit waren, wenn man Cholesterin zugrunde legt, nur 42,5% überhaupt erfaßt. Nach I. Chopin[3] werden jedoch bei der Salkowsky-Reaktion mit konz. Schwefelsäure mit 15—20%iger Ausbeute zwei Disteroide unter Kondensation zweier Moleküle an der OH-Bindung folgender Strukturformeln gebildet:

I
λ_{max} 312 mμ
polarisiert λ_{max}: 420 mμ (?)

II
λ_{max}: 280 mμ (?)
polarisiert λ_{max}: 362 mμ (?)

Hierbei liegt das UV-Spektrum (GSP) von I bei 312 mμ, das von II bei 280 mμ. Das erste entspricht tatsächlich 8 π-Elektronen, das zweite würde etwa 6 π-Elektronen entsprechen. Somit wäre die Formel II nicht in Übereinstimmung, da hier nur jeweils 4 resonanzfähige π-Elektronen vorhanden sind. Diese Frage steht aber hier nicht zur Diskussion. Die entsprechenden Komplexe dürften bei 420 und 360 mμ absorbieren. Wenn wir daher in der Tab. 4 die Molprozente bei 420 und 362 mμ entsprechend dem bimolekularen Charakter der Verbindungen umrechnen, so erhält man die eingeklammerten Zahlen. Somit wären also 80% des Cholesterins nach einstündiger Reaktion bei Zimmertemperatur wiedergefunden worden. Die Ausbeuten liegen in der von Chopin angegebenen Größenordnung.

Da bei der Reaktion verschiedene Folgeprodukte auftreten, ist namentlich in Gegenwart von Störsubstanzen, also bei Untersuchungen im biologischen Material,

die größte Vorsicht am Platze, und es erscheint uns sehr zweifelhaft, ob eine derartig komplexe Reaktion überhaupt für eine quantitative Bestimmung geeignet ist.

Aus den in der Literatur angegebenen Verfahren ist ohne weiteres zu erkennen, daß in jedem Falle sekundäre Produkte zur Bestimmung herangezogen wurden, namentlich, wenn es sich wie im Falle von Kenney[6] um eine Absorption bei 690 mμ handelt. Wir haben einmal Angaben von Kenney nach seinen Kurven durchgerechnet. Danach ergibt sich für Zimmertemperatur für Filter S 43 ein molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bezogen auf Cholesterin $\varepsilon = 2700$ und bei 690 mμ $\varepsilon = 2500$. Da die entsprechenden polarisierten Zustände Extinktionskoeffizienten von 30000 bzw. 160000 haben, müssen wir es mit Folgeprodukten zu tun haben, die nur in geringer Ausbeute entstanden sind. Auch die von Trappe[12] durchgeführte Reaktion mit $ZnCl_2 + CH_3COCl$ führt zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

Wie nach dem langsamen Reaktionsverlauf zu erwarten ist, so haben die Reaktionen auch einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten, wie sich auch aus den Versuchen von Kenney tatsächlich ergibt. Daher wäre bei der Verfahrensbeschreibung, wie sie bei Hinsberg-Lang[5] zu finden ist, auf jeden Fall die Angabe über die genaue Temperatureinhaltung notwendig ($\sim 0{,}1°$). Das Mitführen einer Vergleichsprobe mit reiner Cholesterinlösung schaltet den Temperatureffekt nicht ohne weiteres aus.

Wir könnten die Untersuchungen noch beliebig erweitern, glauben aber, daß die angeführten Beispiele ausreichen, um prinzipiell die Überlegungen darzustellen, die bei der Durchführung einer solchen Methodik angestellt werden müssen, ehe man daran denken kann, quantitative Bestimmung vornehmlich im biologischen Material durchzuführen.

Zusammenfassend möchten wir noch einmal feststellen:

1. Zur colorimetrischen Bestimmung in der genannten Weise sind ohne weiteres nur die Primärkomplexe geeignet, die in einer direkten bimolekularen Reaktion aus der zu untersuchenden Substanz und dem Komplexpartner entstehen.

2. Da die Lage der Absorptionsmaxima dieser Komplexe nur von der Zahl der resonanzfähigen π-Elektronen abhängt, sind die Maxima keine Stoffeigenschaften. Es ist daher in jedem Falle, namentlich im biologischen Material zu überprüfen, ob Substanzen mit gleicher Elektronenstruktur vorhanden sind.

3. Eine Heranziehung der UV-Spektren der zu bestimmenden Substanz ist ebenfalls nicht ohne weiteres beweiskräftig, da auch sie mindestens oberhalb 200 mμ nur eine Funktion der resonanzfähigen π-Elektronen und damit keine Stoffeigenschaft sind.

4. Hinsichtlich der Anwendung der Methoden mit Primärkomplexen sind sowohl bei der reinen Substanz, aber besonders auch im biologischen Material die angegebenen Kriterien zu beachten.

5. Methoden, die mit Folgeprodukten der Primärkomplexe arbeiten, sind hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit mit beträchtlichen Ungenauigkeiten behaftet, so daß man auf ihre Verwendung verzichten sollte. In besonders gelagerten Fällen können sie einmal nach genauem Studium des Reaktionsablaufes ohne und in Gegenwart des zu untersuchenden biologischen Materials angewandt werden.

6. Vor der Anwendung konzentrierter Säuren bei der Durchführung derartiger Reaktionen muß gewarnt werden, da man hierbei im allgemeinen irgendwelche Folgeprodukte erfaßt.

Experimentelle Einzelheiten sind aus der Veröffentlichung von Krauss und Grund[8] (a. a. O.) zu entnehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe bestens zu danken.

Literatur.

[1] Brüggemann, I., W. Krauss u. J. Tiews: Diese Z. **137**, 421 (1953). — [2] Brüggemann, I., W. Krauss u. J. Tiews: Diese Z. **135**, 241 (1952). — [3] Chopin, I.: Angew. Chem. **65**, 213 (1953). — [4] Diemair, W., u. G. Manderscheid: Diese Z. **129**, 154, 254 (1949). — [5] Hinsberg, K., u. W. Lang: Medizinische Chemie, 11. Aufl., S. 263. Verlag Schwarzenberg 1950. — [6] Kenney, A. P.: Biochemic. J. **43**, 43 (1948). — [7] Krauss, W., u. H. Grund: Naturwissenschaften **40**, 18 (1953). — [8] Krauss, W., u. H. Grund: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck). — [9] Kuhn, H.: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **53**, 185 (1949); daselbst auch weitere Literatur. — [10] Lamb, F. W., A. Mueller u. G. W. Beach: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 187 (1946). — [11] Müller, B. P.: Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. Hyg. (Bern) **40**, 1172 (1949); vgl. diese Z. **132**, 223 (1951). — [12] Trappe, W.: Klin. Wschr. **1942**, 651.

Privatdozent Dr. phil. habil. W. Krauss, München, Veterinärstr. 6.

Aus dem Gütekontrollaboratorium des Fettchemie- und Fewa-Werkes, VEB, Karl-Marx-Stadt.

Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan (HCH) in Gegenwart von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT).

Von

S. Wolf.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. Februar 1954.)

Bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln erwies sich die Insekticidkombination γ-HCH/DDT in bezug auf die biologische Wirksamkeit günstig; es sind daher bereits mehrfach Versuche unternommen worden, die beiden Wirkstoffe in ihrer Mischung analytisch zu erfassen. Die bisher beschriebenen Methoden lieferten einesteils nicht voll befriedigende Werte für γ-HCH, zum anderen waren sie in der Anwendung auf Gemische reiner Wirkstoffe begrenzt und versagten bei technischen Produkten. Es soll daher im folgenden ein polarographisches Verfahren beschrieben werden, das eine Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes

im technischen Gemisch mit DDT sowie den üblichen Verunreinigungen gestattet, wobei seine Genauigkeit die gleiche ist wie bei einer einfachen polarographischen γ-HCH-Bestimmung.

Analysenmethoden der Einzelwirkstoffe. γ-HCH, die aktive Komponente des Hexachlorcyclohexan-Isomerengemisches, läßt sich nach einer Reihe verschiedener, vor allem physikalisch-chemischer Methoden bestimmen. Hierüber wurde vor kurzem berichtet[16], wobei auf die gute Brauchbarkeit der Kombination polarographische/dielektrometrische Methode für die Industrie aufmerksam gemacht wurde. Während die dielektrometrische Methode auf ein vorliegendes Isomerengemisch beschränkt bleibt, besitzt das polarographische Verfahren allgemeine Anwendungsmöglichkeit, soweit das zu untersuchende Produkt frei ist von anderen depolarisierend wirkenden und dabei stufenmäßig störenden Substanzen. Eine Beeinträchtigung der γ-HCH-Stufe durch Isomere des Hepta- bzw. Oktachlorcyclohexans kann — wie zuerst von Monnier u. Mitarb.[6] beschrieben — durch Anwendung einer polarographischen Grundlösung von p_H 11,5 leicht beseitigt werden, ohne die Stabilität der Messung zu gefährden (siehe auch[16]). Die polarographische Methode ist daher eines der gebräuchlichsten Verfahren zur γ-HCH-Analyse und ohne wesentlichen apparativen Aufwand durchführbar. Auch die Methode der Dehydrochlorierung läßt sich bei HCH anwenden, ist aber nicht spezifisch für γ-HCH, da sich sämtliche Isomere außer dem β-HCH unter normalen Bedingungen bei Raumtemperatur mittels Alkali verseifen lassen, wobei Trichlorbenzol gebildet wird. Einige Versuche[4, 9], die wenig unterschiedliche Verseifungsgeschwindigkeit der HCH-Isomeren auszunutzen und unter bestimmten, konstant gehaltenen Bedingungen die Berechnung des γ-HCH-Gehaltes aus Dehydrochlorierungswerten vorzunehmen, müssen für den Fall technischer Produkte als mißlungen betrachtet werden.

pp′-DDT, die aktive Komponente des Dichlordiphenyltrichloräthan-Isomerengemisches, kann nach verschiedenen, aber meist mehr oder weniger unsicheren Verfahren bestimmt werden. Allerdings besitzen die für pp′-DDT spezifischen Methoden weit geringere Bedeutung, da bei der technischen DDT-Herstellung der Wirkstoff meist gleichmäßig mit einem pp′-DDT-Gehalt von 65—77% anfällt. In einigen Fällen wird der Wirkstoff direkt in die Fertigprodukte eingearbeitet, zumeist aber erst nach einfach durchzuführender Umkristallisation. Demgegenüber ist bei γ-HCH stets eine Anreicherung und Reinigung zur Entfernung der Geruchs- und Geschmacksträger notwendig. Polarographisch läßt sich DDT – pp′-DDT und op′-DDT geben beide Stufen — ohne Schwierigkeiten bestimmen[5], doch hat diese Arbeitsweise nur eine begrenzte praktische Bedeutung. Im wesentlichen werden zur Bestimmung des Gesamt-DDT-Gehaltes Methoden angewendet, die das im DDT enthaltene Halogen

erfassen[2, 7, 14]. Man kann durch Verseifung bei Raumtemperatur ein Chloratom, in der Siedehitze 3 Chloratome und durch Elementaranalyse sämtliche 5 Chloratome eines DDT-Moleküls abspalten und für die analytische Auswertung nutzbar machen. Der einfachste und schnellste Weg ist natürlich die Verseifung bei Raumtemperatur, wobei bestimmte Versuchsbedingungen wie Lösungsmittel- und Alkalikonzentration einzuhalten sind.

Während für γ-HCH die polarographische Methodik als gebräuchlichste bezeichnet werden kann, ist dies für DDT (Gesamt-DDT) die Dehydrochlorierungsmethode. Diese 2 Analysenverfahren wurden daher eingehend geprüft, um Versuchsbedingungen zu finden, unter denen eindeutige Schlüsse auf die mengenmäßigen Anteile beider Insekticide in einer vorliegenden Mischung gezogen werden können. Es steht dabei außer Zweifel, daß prinzipiell auch andere Wege möglich sind, beispielsweise durch spektroskopische oder chromatographische Hilfsmittel, um die vorliegende Insekticidkombination zu analysieren.

Versuche zur gemeinsamen Bestimmung von γ-HCH/DDT mittels Dehydrochlorierung. Hierzu liegen Arbeiten von Perkow[8] und Weber[15] vor, nach denen beide Wirkstoffe durch indirekte Analyse aus dem Dehydrochlorierungswert der Mischung ermittelt werden. Voraussetzung ist bei[8] einerseits, daß die Mischung nur aus HCH und DDT besteht und bei beiden Verfahren andererseits, daß das HCH nur in Form des γ-Isomeren vorliegt. Auch ist bekanntlich die Fehlerbreite bei einer indirekten Analyse um so größer, je mehr sich das Verhältnis der beiden Komponenten von 1 : 1 entfernt. Gerade im vorliegenden Fall hat man es aber in der Praxis meist mit einem in dieser Hinsicht ungünstigen Verhältnis — etwa 1 : 10 — zu tun. Auch die Anwendung der sogenannten Differenzmethode[8] dürfte keinen wesentlichen Vorteil bringen. Es wird hierbei DDT colorimetrisch in bekannter Weise nach Schechter u. Mitarb.[10] bestimmt und der gefundene Wert von dem durch Dehydrochlorierung ermittelten Gesamtwert (HCH + DDT) abgezogen; die Differenz gibt den γ-HCH-Gehalt an. Bei der Kontrolle der eigenen Fabrikation kann die Dehydrochlorierungsmethode in gewissem Rahmen angewendet werden, da die eingesetzten Wirkstoffe bekannt sind, jedoch ist das Verfahren nicht als universell brauchbar zu bezeichnen.

Versuche zur gemeinsamen Bestimmung von γ-HCH/DDT mittels Polarographie.

Da sich beide Insekticide einzeln polarographisch gut bestimmen lassen, wurden bereits verschiedentlich Versuche zur gemeinsamen Bestimmung unternommen. Allerdings liefern die Mischungen in jedem Fall eine zusammenhängende polarographische Mischstufe. Die Auswertung dieser gemeinsamen Stufe lag nahe und wurde bereits vor einiger Zeit von

Tamamushi u. Tanaka beschrieben[13]. Diese Autoren arbeiteten bei ihren Versuchen mit einer 0,04 n-$N(CH_3)_4Br$-Lösung — 80% Äthanol enthaltend — als Grundelektrolyt. Bei der Auswertung wird eine Kalkulation der Kurve zwischen —0,675 V und —0,825 V angewendet, welche erfahrungsgemäß gefunden wurde. In ihrer Art erinnert diese Methode an das von Dragt[1] angegebene Verfahren zur Ausschaltung der an der Hg-Tropfelektrode ebenfalls reduzierbaren Hepta- bzw. Oktachlorcyclohexane als Verunreinigungen im Roh-HCH. Die Methode dieser Mischstufenauswertung wurde nur an reinen Wirkstoffgemischen ausgearbeitet und ergab hierbei eine Fehlerbreite von einigen Prozenten. Versuche, diese Arbeitsweise auch an technischen Wirkstoffgemischen zu erproben, führten zu keinem Erfolg[11]. Die Ursache war darin zu suchen, daß die

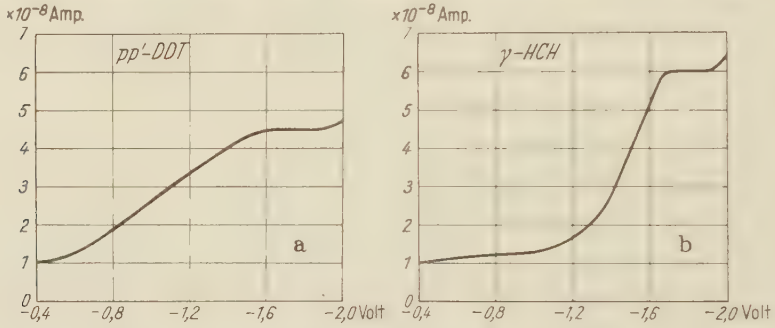


Abb. 1. Polarogramme von pp′-DDT (*a*) und γ-HCH (*b*).
Grundlösung: 0,1 n LiCl in 65%igem Äthanol; Tropfzeit: 1,5 sec; Temp.: 22° C.

Kurvenform des vor dem Grenzstrom gelegenen Teiles der polarographischen Stufe bei der Aufnahme eines technischen Wirkstoffgemisches nicht so reproduzierbar ist, wie dies an reinen Isomerengemischen von den japanischen Autoren gefunden wurde und wie es für den Fall der oben beschriebenen Auswertung notwendig war. — Eigene Versuche hatten ebenfalls das Ziel, eine Auswertung der polarographischen Mischstufe der beiden Insekticide vorzunehmen. Dies ergab sich aus der Beobachtung, daß unter den gewählten Meßbedingungen gewisse Unterschiede in der Stufenform zwischen γ-HCH und pp′-DDT zu erkennen sind, die sich auch noch in der Mischstufe ausgeprägt zeigen (Abb. 1). So ergibt γ-HCH eine verhältnismäßig steile Stufe, die erst bei etwa —0,90 V beginnt und bei —1,64 bis —1,90 V einen gut auswertbaren Grenzstrom liefert. pp′-DDT dagegen zeigt einen wesentlich flacheren Kurvenverlauf. Der Anstieg beginnt bereits bei etwa —0,40 V, um von —1,60 V bis —1,90 V in einen ebenso gut auswertbaren Grenzstrom überzugehen; gemessen wurde gegen eine n-Kalomelbezugselektrode unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen. Auf Grund dieser Kurvenbilder lag der Gedanke nahe, aus dem Kurventeil —0,40 V bis

—0,90 V, in dem γ-HCH praktisch noch nicht wirksam werden konnte, den DDT-Anteil zu bestimmen. Weiterhin sollte von der Gesamtstufenhöhe die Stufenhöhe des — nunmehr bekannten — DDT-Anteils abgezogen und aus der Reststufe der γ-HCH-Anteil ermittelt werden. Bei der praktischen Durchführung wurde alsbald die Schwäche dieses Auswertungsverfahrens für den vorliegenden Fall erkannt. Die erhaltenen Werte für die Einzelwirkstoffe lagen um so besser, je größer der γ-HCH-Anteil in der Mischung war, während bei starkem Überwiegen des DDT-Anteils nur unbefriedigende Resultate erzielt wurden. Diese Arbeitsweise konnte somit der praktischen Forderung, eine geringe Menge γ-HCH in Gegenwart von viel DDT zu erfassen, nicht entsprechen.

Versuche zur polarographischen Bestimmung von γ-HCH unter Ausschaltung des DDT.

Infolge der oben beschriebenen Mißerfolge bei den eigenen Versuchen zur Bestimmung der Einzelbestandteile aus der polarographischen Mischstufe, wurde nunmehr das Augenmerk darauf gerichtet, eine exakte Bestimmung des γ-HCH unter *Ausschaltung* des vorhandenen DDT-Anteils zu erreichen. Zunächst wurde an eine Zerstörung des DDT gedacht, um dessen depolarisierende Wirkung zu verhindern. Die Versuche wurden ausgeführt in Anlehnung an die oben erwähnte Methodik der gebräuchlich gewordenen γ-HCH-Bestimmung[16], bei der als Grundelektrolyt eine gepufferte Lösung vom p_H-Wert 11,5 — zwecks Beseitigung der Verunreinigungen des HCH — verwendet wird. Durch schrittweise Anwendung von Grundlösungen verschiedener p_H-Werte zwischen 5,0 und 12,5 wurde untersucht, ob sich auswertbare Unterschiede in den polarographischen Stufen für beide Insekticide zeigten bzw. ob eine Zerstörung des DDT ohne Schädigung des γ-HCH möglich ist. Auch diese Versuche führten jedoch zu keinem Erfolg. Unter den angewandten Bedingungen wurde für pp'-DDT ein gleiches Verhalten erkannt, wie es für γ-HCH bereits von Schwabe u. Frind beschrieben worden ist[12], d. h. mit steigendem p_H-Wert der Grundlösung trat eine geringe Verschiebung des Halbstufenpotentials zu positiveren Werten ohne wesentliche Erniedrigung der Stufenhöhe ein. Beide Insekticide zeigten gegenüber den Pufferlösungen auch insofern völlig analoges Verhalten, als sie bis zu einem p_H-Wert von etwa 12,5 stabil waren und im Verlauf einer polarographischen Messung keine nennenswert bevorzugte Zerstörung eines Wirkstoffes erfolgte. Die Versuchstemperatur betrug 22° C; Versuche mit Temperaturvariation wurden nicht durchgeführt. Bei Grundlösungen mit p_H-Werten von 13,0 und darüber wurden beide Wirkstoffe gleichermaßen geschädigt.

Eine weitere Möglichkeit zur Ausschaltung des DDT-Anteils ergab sich aus der Betrachtung der Löslichkeit beider Wirkstoffe. Die Ausnutz-

barkeit des Löslichkeitseffektes erschien möglich, da Beispiele bekannt waren, bei denen polarographische Bestimmungen durchgeführt wurden in Gegenwart von mehr oder weniger großen in der Grundlösung ungelösten Mengen eines Depolarisators. Bereits beim Arbeiten mit der üblichen 50% Äthanol enthaltenden Grundlösung war die relativ geringe Löslichkeit des DDT gegenüber dem γ-HCH aufgefallen und es wurde erkannt, daß die Gegenwart fester DDT-Anteile ohne Einfluß auf die polarographische Bestimmung von γ-HCH war. Die Löslichkeitskurven von γ-HCH und pp′-DDT in Äthanol bzw. Äthanol-Wassermischungen zeigen das in Abb. 2 dargestellte Verhältnis. Als Methode zur Ermittlung der Löslichkeit wurde die Trübungstitration angewendet, wobei die Wirkstoffe selbst in Äthanol gelöst waren, während es sich bei den zu prüfenden Lösungsmitteln um die verschiedensten Äthanol-Wassermischungen handelte. Es ist zu erkennen, daß mit wachsendem Äthanolgehalt in der Mischung die Löslichkeit von γ-HCH schneller zunimmt als die von pp′-DDT. Demzufolge lassen sich Äthanol-Wassermischungen angeben, in denen die Löslichkeit des pp′-DDT verschwindend gering ist, während γ-HCH in gewisser, für die Polarographie ausreichender Menge in Lösung gehalten wird. Erfahrungsmäßig wurde eine Mischung mit etwa 30 Vol% Äthanol unter den beschriebenen Meßbedingungen als günstigste Lösung festgestellt. Bei Anwendung eines solchen Grundelektrolyten wird die Löslichkeit von pp′-DDT auf einen minimalen Wert herabgedrückt, so daß sich bei der polarographischen Aufnahme nur noch die Andeutung einer Stufe zeigt (Abb. 3), während die Löslichkeit des γ-HCH bis zu einem Maximalwert erhalten blieb, der ausreichte, um sämtliche notwendigen polarographischen Messungen — auch mit Zusatz an Rein-γ-HCH-Lösungen — durchzuführen. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich auch die Notwendigkeit, zur Gewährleistung einer guten Reproduzierbarkeit die Restlöslichkeit des DDT konstant zu halten. Dies war möglich, indem die Grundlösung von vornherein mit DDT — am zweckmäßigsten technischen DDT — gesättigt wurde. Durch die Festlegung und Beachtung dieser beiden Tatsachen, erstens Löslichkeitserniedrigung für DDT und zweitens Konstanthalten der Restlöslichkeit des DDT, wurde die Bestimmung von γ-HCH in Gegenwart von

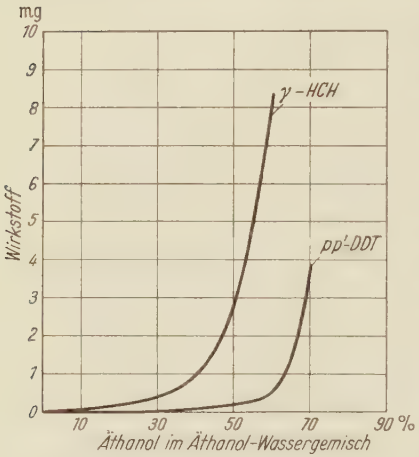


Abb. 2. Löslichkeitskurven von pp′-DDT und γ-HCH in Äthanol-Wassermischungen, bestimmt durch Trübungstitration.

DDT auf den einfachen Fall einer üblichen polarographischen γ-HCH-Bestimmung zurückgeführt. Es ist bei Wirkstoffgemischen keine Vortrennung oder Filtration notwendig, da sich selbst beträchtliche Mengen ungelöstes DDT nicht depolarisierend und störend bemerkbar machen. Die Genauigkeit des Verfahrens ist nicht geringer als die der erwähnten, gebräuchlichen polarographischen Arbeitsweise. Erklärlicherweise wird man bei sehr kleinem Gehalt an γ-HCH die Substanzeinwaage erhöhen, um bessere Meßgenauigkeit zu erzielen. Bei Fertigprodukten ist natürlich eine Abtrennung des Wirkstoffgemisches von der Begleitsubstanz ratsam. Dies geschieht leicht mittels Extraktion durch geeignete Lösungsmittel, beispielsweise Aceton; die weitere Analyse erfolgt dann mit dem Gesamtextrakt. Bei der Auswertung wird die erhöhte Substanzeinwaage

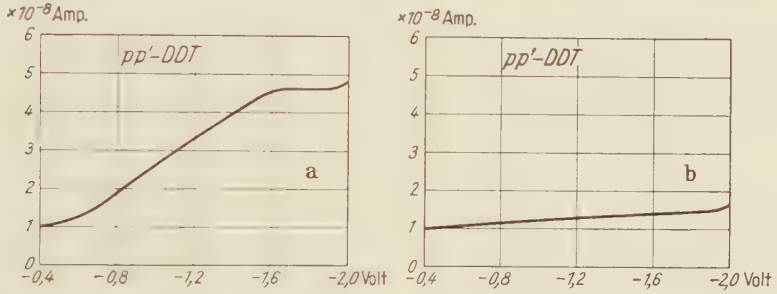


Abb. 3. Polarogramm von pp'-DDT. Grundlösungen: *a* 0,1 n LiCl in 65%igem Äthanol; *b* 0,1 n LiOH, gepuffert mit Borsäure auf p_H 11,0, in 30%igem Äthanol; Tropfzeit: 1,5 sec; Temp.: 22° C.

entsprechend in Rechnung gesetzt. Besondere Aufmerksamkeit muß der Reinheit des verwendeten Extraktionsmittels geschenkt werden, damit nicht dessen Verunreinigungen zu polarographischen Störungen führen.

Sämtliche Messungen wurden mit einem Polarometer eigener Zusammenstellung durchgeführt, wobei ein Lichtmarkengalvanometer und Empfindlichkeitsregler beide nach Heyrovský – kombiniert mit einem Präzisionspotentiometer Verwendung fanden. Die benutzte Meßzelle unterschied sich nur wenig von der für ähnliche Zwecke von Schwabe und Frind[12] verwendeten. Bei der Messung wurde eine Tropfzeit des Quecksilbers von 1,5 sec eingehalten. Der Anschluß an einen Thermostaten erübrigte sich; es war nur erforderlich, daß die Temperatur im Verlaufe einer Messung unverändert blieb. Dies wurde durch einen einfachen, nichtzirkulierenden Wassermantel erreicht. Als Bezugselektrode diente eine n-Kalomelelektrode; die Flüssigkeit des Stromschlüssels war n-KCl-Lösung. Ein Filterpapierpfropfen stellte die elektrolytische Verbindung zwischen Meßraum und Bezugselektrode her. Zur Auswertung wurde das von Hasselbach u. Schwabe[3] beschriebene Verfahren angewandt, indem die von der zu untersuchenden Substanz hervorgerufene polarographische Stufe ins Verhältnis gesetzt wird zu einer durch Zusatz einer bekannten Menge Rein-γ-HCH erhaltenen Stufe. Als Stufenhöhe wurde jeweils die Differenz zwischen Grenzstrom und Fußpunkt der polarographischen Stufe gerechnet.

Einige Ergebnisse der nach diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen werden in den Tab. 1 und 2 (S. 196) mitgeteilt. Es handelt sich um

Mischungen von technischem DDT mit technischem HCH bzw. reinen Isomerengemischen. Die berechneten Werte sind ermittelt aus dem Einzelwirkstoffgehalt vor der Mischung. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten der Zusammensetzung kann als

Tabelle 1. *Untersuchung einiger Wirkstoff-Testproben nach der beschriebenen Arbeitsweise.*

a) γ-HCH (rein, Schmp.: 113° C) + pp′-DDT (rein, Schmp.: 108,5° C).

Zusammensetzung:	gefundener γ-HCH-Gehalt
25,0% γ-HCH, 75,0% pp′-DDT	25,2%
15,0% γ-HCH, 85,0% pp′-DDT	15,0%
5,0% γ-HCH, 95,0% pp′-DDT	5,1%

b) γ-HCH (rein, Schmp.: 113° C) + DDT (techn., 74% pp′-DDT).

Zusammensetzung:	gefundener γ-HCH-Gehalt:
25,0% γ-HCH, 75,0% techn. DDT	25,0 %
15,0% γ-HCH, 85,0% techn. DDT	15,1 %
5,0% γ-HCH, 95,0% techn. DDT	5,15%

c) HCH (techn., 31% γ-HCH)* + DDT (techn., 74% pp′-DDT).

Zusammensetzung:	gefundener γ-HCH-Gehalt:
25,0% γ-HCH, 75,0% techn. DDT + and. HCH-Isom. + Verunr. des techn. HCH	25,6%
15,0% γ-HCH, 85,0% „ „	15,4%
5,0% γ-HCH, 95,0% „ „	5,1%

* Es wurde bewußt ein Kristallisationsrückstand mit beträchtlichem Gehalt an HCH-Verunreinigungen verwendet.

Tabelle 2. *Untersuchung von Stäubemittel-Testproben nach der beschriebenen Arbeitsweise.*

γ-HCH (rein, Schmp. 113° C) + DDT (techn., 74% pp′-DDT).

Zusammensetzung:	gefundener γ-HCH-Gehalt:
0,5% γ-HCH 4,5% DDT Rest Pudergrundlage	0,51%
1,0% γ-HCH 9,0% DDT Rest Pudergrundlage	1,01%

zufriedenstellend bezeichnet werden. Einige Beispiele an Fertigprodukten belegen auch für diesen Fall die Brauchbarkeit. — Nach Kenntnis des mit der beschriebenen Arbeitsweise ermittelten γ-HCH-Gehaltes erscheint es möglich, durch Abzug der proportionalen γ-HCH-Stufe von

der γ-HCH DDT-Gesamtstufe auch den DDT-Gehalt polarographisch zu bestimmen. Als Grundelektrolyt eignet sich eine etwa 65% Äthanol enthaltende Lösung, in der beide Wirkstoffe in ausreichendem Maße löslich sind. Entsprechende Versuche befinden sich in Vorbereitung.

Arbeitsweise zur Durchführung polarographischer γ-HCH-Bestimmungen in Gegenwart von DDT:

Polarographische Grundlösung: 1 l 0,1 n-LiOH-Lösung (2,395 g/l) in einer 30 Vol% Äthanol enthaltenden Äthanol-Wassermischung wird mit 130 ml 4%iger wäßriger Borsäurelösung versetzt und mit technischem DDT gesättigt. Der p_H-Wert der Lösung beträgt ungefähr 11,0.

Rein-γ-HCH-Vergleichslösung: 0,5 g γ-HCH (Schmp. 113° C) werden in Äthanol zu 100 ml gelöst.

Untersuchungslösung: Substanzeinwaage bzw. Extraktionsrückstand (siehe unten) werden in Äthanol zu 100 ml gelöst.

Nach polarographischer Aufnahme der leeren, mit Wasserstoff entlüfteten Grundlösung setzt man in bekannter Weise je 2 mal 0,3 ml (bzw. 0,6 ml, siehe unten) Untersuchungslösung, daraufhin 0,3 ml der Rein-γ-HCH-Vergleichslösung zu und registriert nach jeder Zugabe und anschließender Entlüftung mittels Polarographen bzw. durch Handeinstellung am Polarometer die Stufe. Gemessen wird — unter den gegebenen Bedingungen — die Differenz zwischen dem Grenzstrom und dem Fußpunkt der polarographischen Stufe (Abb. 4). Auswertung und Berechnung erfolgt — unter entsprechender Berücksichtigung der Einwaage — wie üblich. (Näheres[3].)

Abb. 4. Polarogramm und Auswertung eines technischen Wirkstoffgemisches γ-HCH/DDT. Tropfzeit: 1,5 sec; Temp. 22° C.

Es ist notwendig, im Verlauf der polarographischen Untersuchung die Zeitdauer für das Entlüften mittels Wasserstoff genau einzuhalten und die Messungen rasch durchzuführen. Prinzipiell wird die leere Grundlösung 15 min und nach jedem Zusatz Untersuchungs- bzw. Vergleichslösung je 3 min entlüftet. Die Einwaage muß zum Zweck eines optimal günstigen Stufenvergleichs auf die etwa zu erwartende γ-HCH-Menge in der Substanz abgestimmt werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn die Stufenhöhe der Untersuchungslösung etwa $^1/_4$—$^1/_3$ der Stufenhöhe der Rein-γ-HCH-Vergleichslösung ausmacht. Außer durch die Einwaage läßt sich die Stufenhöhe der Untersuchungslösung auch noch dadurch in den Bereich guter Meßbedingungen verschieben, daß man jeweils einen doppelten Zusatz (0,6 ml) Lösung benutzt. An Hand einiger Beispiele soll die Wahl der Substanzmenge sowie der zuzusetzenden Menge Untersuchungslösung gezeigt werden.

Während Wirkstoffgemische ohne Vorbehandlung zur Einwaage gelangen, wird bei Fertigprodukten meist eine Extraktion eingeschaltet. Man kocht beispielsweise bei einem Stäubemittel etwa 10 min mit 50 ml Aceton am Rückflußkühler, filtriert und entfernt das Extraktionsmittel durch Abdampfen. Der Extraktionsrückstand wird mit Äthanol aufgenommen, zu 100 ml aufgefüllt und gelangt derart als Untersuchungslösung zur Messung. Bei der Untersuchung technischer Emulsionsprodukte war es vorteilhaft, die Probe zur Trockne zu dampfen und erst daran anschließend die Extraktion durchzuführen. Der nach Filtration und Vertreiben des Acetons verbleibende Rückstand wird zur Entfernung polarographisch störender Verunreinigungen mit Wasser abgedampft.

Wirkstoffgemisch mit einem zu erwartenden γ-HCH-Gehalt von:	Einwaage:	Zusatz an Untersuchungslösung:
25—100%	0,5 g	0,3 ml
10—25%	0,5 g	0,6 ml
3—10%	1,0 g	0,6 ml

Gemische mit tieferliegendem γ-HCH-Gehalt werden unter entsprechender Erhöhung der Einwaage untersucht.

Stäubemittel mit einem zu erwartenden γ-HCH-Gehalt von:	Einwaage zur Extraktion:	Zusatz an Untersuchungslösung:
0—0,5%	20 g	0,6 ml
0,5—1,5%	10 g	0,6 ml

Puder mit höherem γ-HCH-Gehalt werden in gleicher Weise unter Herabsetzung der Einwaage analysiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten polarographischen Messungen wurden von Frau Chem.-Ing. C. Münster und Herrn stud. ing. H. Zeidler mit großer Sorgfalt vorgenommen, wofür ihnen an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur polarographischen Bestimmung von γ-HCH in Gegenwart beliebiger Mengen DDT beschrieben. Dabei wird die verschiedene Löslichkeit beider Wirkstoffe in einer etwa 30% Äthanol enthaltenden Äthanol-Wassermischung ausgewertet, die in Form einer 0,1 n LiOH-Lösung — gepuffert mit Borsäure auf p_H 11,0 und gesättigt mit DDT — als polarographische Grundlösung benutzt wird. Die Genauigkeit des Analysenverfahrens ist dieselbe wie bei der üblichen γ-HCH-Bestimmung. Die Methode ist anwendbar für reine und auch technische Isomerengemische, wobei die Verunreinigungen des HCH, wie Hepta- und Oktachlorcyclohexan nicht stören. Die Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes in Fertigprodukten ist nach Extraktion des Wirkstoffgemisches durchführbar.

Literatur.

[1] Dragt, G.: Analyt. Chemistry **20**, 737 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [2] Haller, H. L.: Soap Sanit. Chemicals **1949**, 127; vgl. diese Z. **132**, 26 (1951). — [3] Hasselbach, H., u. K. Schwabe: diese Z. **132**, 94 (1951). — [4] La Clair, J. B.: Analyt. Chemistry **20**, 241 (1948); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949). — [5] Keller, H., M. Hochweber u. H. von Halban: Helv. chim. Acta **29**, 761 (1946); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [6] Monnier, D., L. Roesgen u. R. Monnier: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 309 (1950); vgl. diese Z. **132**, 390 (1951). — [7] Müller, P., u. a.: Ergebnisse Hyg., Bakteriol., Immunitätsforsch., exper. Therap. **26**, 15 (1949); vgl. diese Z. **132**, 27 (1951). — [8] Perkow, W.: diese Z. **134**, 267 (1951). — [9] Roth, H.: diese Z. **131**, 347 (1950). — [10] Schechter, M. S., S. B. Soloway, R. A. Hayes u. H. L. Haller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945); vgl. diese Z. **131**, 323 (1950). — [11] Schwabe, K.: Briefliche Mitteilung. — [12] Schwabe, K., u. H. Frind: Z. phys. Chem. **196**, 342 (1951). — [13] Tamamushi, R., u. N. Tanaka: Rep. Rad. Chem. Res. Inst. Univ. Tokyo **5**, 41 (1950). — [14] Weber, E.: diese Z. **132**, 26 (1951). — [15] Weber, E.: diese Z. **135**, 113 (1952). — [16] Wolf, S., C. Münster u. E. Sarfert: diese Z. **140**, 25 (1953).

Chem.-Ing. Siegfried Wolf, Karl-Marx-Stadt, Augustusburger Str. 197.

Aus dem Min.-Geol. Institut der Technischen Hochschule München.

Zur spektralanalytischen Bestimmung von SiO_2 in quarzhaltigen Flußspatkonzentraten.

Von

F. Rost und H.-W. Kauczor.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. März 1954.)

Einleitung.

Flußspat ist für viele Industriezweige ein wichtiger mineralischer Rohstoff. Nach dem Verwendungszweck richten sich die Anforderungen an den Reinheitsgrad der Flußspatkonzentrate, wie sie aus Grube und Aufbereitungswerk erhalten werden. Während in der Metallverhüttung relativ noch unreiner Flußspat mit 70—90% CaF_2 als Flußmittel gebraucht werden kann, ist für die steigende Verwendung in der chemischen Industrie zur Darstellung von Flußsäure und Fluoriden, wie beispielsweise des künstlichen Kryoliths zur Aluminiumelektrolyse, ein hoher Reinheitsgrad mit über 95% CaF_2 erforderlich, um Verunreinigungen und vor allem Verluste durch entstehendes SiF_4 zu vermeiden.

Das Vorkommen des Flußspates auf hydrothermalen Gängen bedingt fast stets eine mehr oder weniger große Verunreinigung durch Quarz, mit dem der Flußspat verwachsen auftritt oder der in Form von sekundärer Verkieselung den Flußspat durchsetzt. Als weitere Begleitmineralien

sind Schwerspat, Kalkspat und Schwermetallsulfide anzutreffen, hierunter vor allem Bleiglanz, Kupferkies und Pyrit. Nach dem spezifischen Gewicht kann der Flußspat verhältnismäßig leicht von den schwereren Mineralien abgetrennt werden. Die möglichst weitgehende Absonderung der Kieselsäure (Quarz u. a.) wird durch Flotation erreicht, die den geforderten höchsten Reinheitsgrad liefern kann.

Der Gehalt an SiO_2 kennzeichnet daher die Werteinstufung von Flußspatkonzentraten für viele Zwecke am besten und seine Bestimmung ist hinsichtlich Schnelligkeit und Genauigkeit von großer Bedeutung. Da die Spektralanalyse gegenüber der chemischen Analyse vor allem den ersten Punkt vorteilhaft zu realisieren vermag, soll in vorliegender Arbeit die Möglichkeit einer quantitativen Spektralanalyse von SiO_2 in quarzhaltigen Flußspatkonzentraten untersucht werden.

Apparatur und Aufnahmetechnik.

Als einfachstes Verfahren ohne erforderliche chemische Vorbehandlung der Analysensubstanz kann die Verdampfung des Flußspatkonzentrates aus einer gebohrten Kohle und Anregung im Kohledauerbogen herangezogen werden. Die Eichmischung oder das nach den üblichen Bemusterungsverfahren[5] erhaltene Analysengut wird feinst gepulvert, mit Spektralkohlepulver höchster Reinheit im Gewichtsverhältnis 1:1 gemischt und in die Lochkohle mit folgender Abmessung gebracht (Spektralkohlen und Pulver für vorliegende Ausarbeitung von Firma Ringsdorff, Mehlem/Rhein):

Bohrungsdurchmesser	1,3 mm
Bohrungstiefe	3,5 mm
Kohle-Außendurchmesser	2,7 mm

Zwischen der als untere Elektrode geschalteten und im Bogenstativ festgeklemmten gefüllten Elektrode und einer plangeschliffenen Gegenelektrode (Kohle, 5 mm Durchmesser) wird der Bogen durch Berührung gezündet und auf konstante Brennlänge von 3 mm auseinandergezogen. Zum Betrieb des Bogens kann Gleich- oder Wechselstrom (220 Volt, 50 Hz) verwendet werden.

Der Bogen wird in üblicher Weise über eine Zwischenabbildung aufgenommen, was eine gleichmäßige Spaltausleuchtung des Spektrographen gewährleistet. Die Abbildungslinse vor dem Spalt des Spektrographen (Q 24, Zeiss/Jena) ist als Dreistufenfilter ausgebildet mit 10, 50 und 100% Durchlässigkeit. Als Aufnahmematerial dienen Perutz Spektralplatten 450 blau, die nach gewöhnlichen photographischen Methoden mit peinlichster Sorgfalt entwickelt und weiterbehandelt werden müssen.

Vorgänge in der Lochkohle und im Bogen während der Ableuchtung.

Die Ausarbeitung eines spektralanalytischen Verfahrens im Kohlebogen wird wesentlich erleichtert durch die Kenntnis der Vorgänge während der Ableuchtung, worunter die gesamten Verdampfungs- und Anregungsvorgänge während des Bogenbrandes verstanden werden sollen.

Nach anfänglichem, unbedeutendem Sprühen der obersten Füllungsschichten der Lochkohle beim Zünden des Bogens setzt eine ruhige Verdampfung des CaF_2 während der ganzen Ableuchtung ein, die bei den

angegebenen Abmessungen etwas über 2 min in Anspruch nimmt. Eine Zersetzung oder eine chemische Reaktion von CaF_2 in der Lochkohle konnte nicht festgestellt werden, wie sie bei Nichthalogenverbindungen des Calciums als CaC_2-Bildung beobachtet werden kann[3]. Dieser Befund steht auch mit dem Auftreten von CaF-Banden während der gesamten Ableuchtung in Übereinstimmung*. Eine Zersetzung tritt erst im Bogen auf, wie die neben den CaF-Banden auftretenden CaO-Banden erweisen.

Die Abhängigkeit von Verdampfung und Anregung von der Zeit kann am besten in Fahrspektrogrammen ermittelt werden, bei denen der gesamte Ableuchtungsvorgang in kleine Zeitabschnitte zerlegt aufgenommen wird. Trägt man die Linienschwärzungen gegen die Zeit in einem Diagramm auf, so zeigt der Kurvenverlauf für die Linien des Grund- (Ca) und Zusatzelementes (Si) bei den verschiedenen Ableuchtungsarten im Gleich- und Wechselstrombogen unterschiedliches Verhalten. Während bei der Verdampfung aus der Anode — bei insgesamt kürzester Ableuchtungszeit — das Schwärzungsverhältnis der Linien des Ca und Si stärkeren Schwankungen unterworfen ist, zeigt die Verdampfung aus der Kathode im Gleichstrombogen und noch mehr im Wechselstrombogen (Abb. 1a, b, c) für beide Elemente eine wesentlich gleichmäßigere Ableuchtung, die vor allem

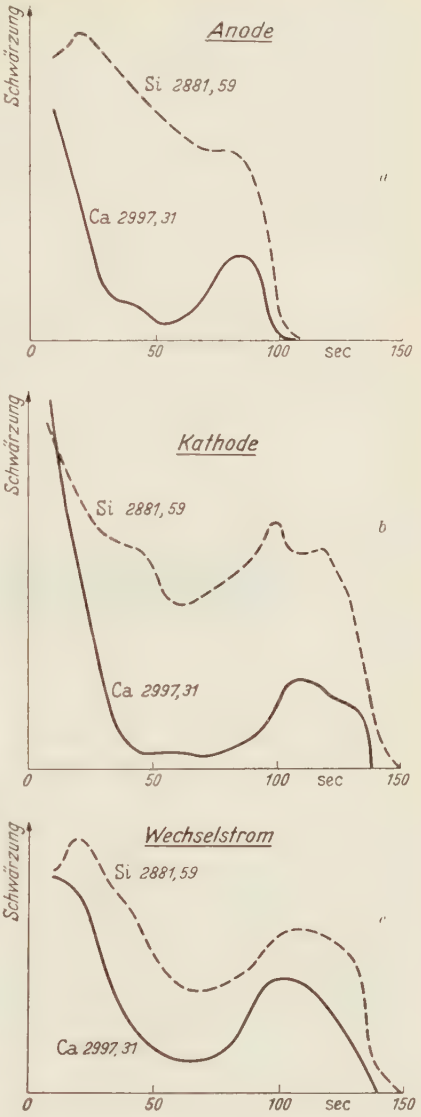


Abb. 1. Fahrspektrogramme der Ableuchtung eines Flußspates (3,6% SiO_2), aus Anode (*a*), Kathode (*b*) im Gleichstrombogen und im Wechselstrombogen (*c*).

* Beide Banden wurden mit Perutz Spektralplatten gelb im sichtbaren Spektralgebiet aufgenommen. Nach L. H. Ahrens sowie R. H. Seraphim und L. H. Ahrens kann das Intensitätsverhältnis der CaF-/CaO-Banden zur quantitativen Fluorbestimmung herangezogen werden[1, 4].

letztere Art als für ein quantitatives Verfahren geeignet erscheinen läßt. Dieser Befund konnte durch den Vergleich der Analysengenauigkeiten bestätigt werden.

Die Auswertung des Si gegen ein zusätzlich zugefügtes Bezugselement — von A. Kvalheim[2] wird Be vorgeschlagen — ergab nach den Fahrspektrogrammen keine Verbesserung, so daß die Möglichkeit des einfachsten Auswerteverfahrens der Linien des Si gegen die des Grundelementes gegeben ist.

Analysenlinien und Auswertung.

Bei der Auswahl der Analysenlinien ist zu beachten, daß die Schwärzung der Analysenlinie für Si möglichst über den ganzen gewünschten Konzentrationsbereich von 0,01 —10% im geradlinigen Teil der Schwär-

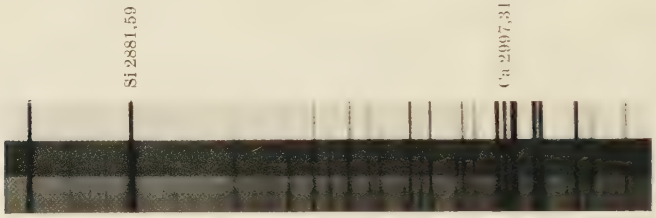


Abb. 2. Die Analysenlinien von Si und Ca im Spektrum eines Flußspatkonzentrates mit 7,5% SiO_2.

zungskurve liegt. Gleichzeitig soll die Auswertung gegen eine benachbarte Linie des Grundelementes Ca vorgenommen werden können. Als geeignete Si-Linie wird Si 2881,59 AE gegen Ca 2997,31 AE ausgewertet, die beide keine störenden Koinzidenzen mit anderen im Flußspat als Verunreinigung auftretenden Elementen zeigen (Abb. 2). Die Linienarmut des Flußspatspektrums gestattet auch die Anwendung einer großen Spektrographenspaltbreite von 0,03 mm.

Die Auswertung geschieht nach dem leitprobenfreien Verfahren. Aus den mit einem Zeiss-Schnellphotometer erhaltenen Linienschwärzungen werden über die partiell transformierte Schwärzungskurve der Photoplatte die Linienintensitäten erhalten. Die Untergrundkorrektur — unter Messung des Untergrundes beidseitig der Analysenlinien — schaltet den Einfluß des relativ starken Untergrundes aus.

Die Aufnahmen zur Aufstellung der Haupteichkurve erfolgen mit Eichmischungen von reinstem, feinstgepulvertem Bergkristall (St. Gotthardt/Schweiz) als SiO_2 in CaF_2, das aus Calciumchlorid (p.a. Merck) gefällt ist. Die Verunreinigungen an Fe und Mg betragen weniger als 0,003%. Durch stufenweises sorgfältiges Verdünnen der Ausgangsmischung mit 10% SiO_2 in CaF_2 werden folgende Konzentrationen hergestellt:

$$10 — 3 — 1 — 0{,}3 \ldots\ldots 0{,}01\,\%\ SiO_2.$$

Aus je 10 Aufnahmen jeder Mischung kann die Eichkurve (Abb. 3) bis 0,03% erhalten werden, wenn die Schwärzungsmessung der Si-Linie in der 10%-Stufe des Spektrums erfolgt. Die Erweiterung durch Messung in der 100%-Stufe bis unter 0,01% SiO_2 in CaF_2 ist infolge zunehmender Kurvensteilheit mit steigender Ungenauigkeit behaftet.

Zur Feststellung der Analysengenauigkeit und zum Vergleich der auf Seite 201 angegebenen Ableuchtungsarten wurden je 19 Testaufnahmen einer Eichmischung ausgewertet, die 1% SiO_2 enthielt. Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist für

Gleichstrom (Kathodenverdampfung)	± 12,5%
Wechselstrom	± 8,0%.

Für die zu vorliegender Arbeit verwendete Wechselstrommethode erwies sich der angegebene Fehler mit 8,0% bis zu einer Konzentration von 0,03% herunter als nahezu konstant. Es kann damit der Analysenmethode im Wechselstrom-Kohledauerbogen gegenüber der Ableuchtung aus der Kathode des Gleichstrombogens der Vorzug gegeben werden.

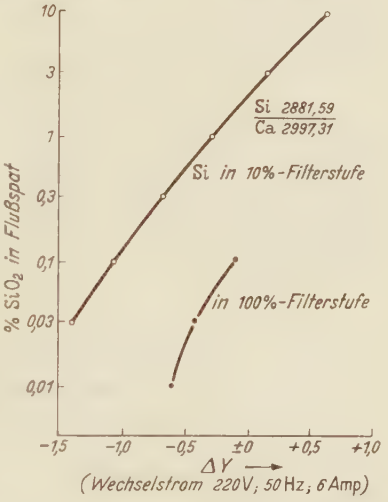


Abb. 3. Eichkurve für SiO_2 in Flußspat.

Nach der Eichkurve ist nur die Bestimmung des SiO_2-Gehaltes in sonst reinen Flußspatkonzentraten gegeben. Bei Anwesenheit weiterer Verunreinigungen, vor allem Baryt in höheren Konzentrationen, ist eine Korrektur notwendig, die erstens die Beeinflussung des Intensitätsverhältnisses der Analysenlinien durch das gleichzeitig im Bogen anwesende Barium berücksichtigt, zweitens in Rechnung zieht, daß dadurch der CaF_2-Gehalt im Konzentrat abnimmt, auf den die SiO_2-Werte der Eichkurve bezogen sind. Nach orientierenden Aufnahmen beträgt der Korrekturfaktor für das Intensitätsverhältnis Si Ca bei Barytgehalten zwischen 1 und 10% —0,05 bis —0,11.

Zusammenfassung.

Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von SiO_2 in quarzhaltigen Flußspatkonzentraten wurde bei Anregung im Gleichstrom- und Wechselstromkohlebogen untersucht, wobei der letzte eine größere Genauigkeit lieferte. Als Bezugselement für Si konnte Ca selbst gewählt werden. Das Verfahren bedient sich einer Eichkurve, die für SiO_2-Gehalte zwischen 0,01 und 10% aufgestellt wurde. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt ±8,0%.

Das beschriebene Wechselstrom-Kohlebogenverfahren dürfte auch für andere quantitative Bestimmungen von Verunreinigungen und Spurenelementen geeignet sein, wie sie bei laufender Betriebskontrolle und bei geochemischen Untersuchungen erforderlich sind.

Anmerkung: Wärend der Drucklegung erschien eine Arbeit von G. A. Monnot (Spectrochimica Acta **6**, 153 [1954]) über eine spektralanalytische SiO_2-Bestimmungsmethode in Flußspat, deren Genauigkeit zwischen 0,05 und 5% SiO_2-Gehalt ± 10% beträgt. Die Anregung erfolgt mit Hochspannung aus dem „multisource"-Gerät. Die Methode arbeitet mit einer Art „elektrostatischen Sprühbogens", mit dem in 20 sec 20 mg Substanz zur Verdampfung und Anregung gelangen.

Literatur.

[1] Ahrens, L. H.: Spectrochemical Analysis, S. 173, Addison Wesley Press Inc. Cambridge, Mass., 1950. — [2] Kvalheim, A.: J. opt. Soc. America **37**, 585 (1947). — [3] Leuchs, O.: Spectrochimica Acta **4**, 237 (1950). — [4] Seraphim, R. H., u. L. H. Ahrens: Vortragsnotiz: Analyt. Chemistry **23**, 679 (1951). — [5] Specht, F.: Quantitative anorganische Analyse in der Technik, S. 144. Weinheim Bergstr., Verlag Chemie 1953.

Dr. F. Rost, München 2, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. N. W. H. Addink[1] behandelt *die quantitative spektrochemische Analyse mit Hilfe eines Gleichstromkohlebogens konstanter Temperatur*. Die Temperaturkonstanz ist Voraussetzung für Proportionalität zwischen der Konzentration eines Elements und der Intensität der von ihm emittierten Spektrallinien. Sie ist, wie Versuche beweisen, für einen Gleichstrombogen zwischen Kohleelektroden bestimmter Form, in die das Analysenmaterial eingebracht wird, erfüllt. Die Temperatur beträgt dabei etwa 7000° C und die Abbrandgeschwindigkeit 90 mg min. Wird die Elektrodenfüllung (5 mg) restlos verdampft, so läßt sich darauf das quantitative spektrochemische Verfahren der „external standards" gründen, bei dem eine Eichsubstanz entbehrlich ist, weil die Linienintensität, wenn Fehler durch Selbstumkehr vermieden werden, proportional der verdampften Masse eines jeden Elementes ist. Eine objektive Photometrierung umgeht der Verf. durch Einführung genormter auf Papier photographierter st.p.d.-Schwärzungsstufenleitern (standard paper density scale), auf die das auszuwertende Spektrum projiziert wird. Durch visuellen Vergleich der Schwärzungswerte lassen sich so die Konzentrationen angeben.

Probleme der Leuchtanregung im elektrischen Funken sind es, auf die J. van Calker[2] im Zusammenhang mit spektrochemischen Analysenverfahren eingeht. So kann die Beeinflussung der Linienintensitäten und Intensitätsverhältnisse durch „dritte Analysenpartner" zum Teil auf Störungen des Anregungsmechanismus durch Oxydationsvorgänge zurückgeführt werden. Für andere Effekte spielt der

[1] Spectrochim. Acta **5**, 495—499 (1953). N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).

[2] Spectrochim. acta **5**, 476—482 (1953). Univ. Münster/Westfalen.

zeitliche Intensitätsverlauf der Spektrallinien der Elektrodenbestandteile eine Rolle, in den die Anregungsfunktionen der betreffenden Linien wesentlich eingehen. Schließlich sind auch die thermischen und metallographischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials für die Intensität der Linien der beteiligten Elemente wichtig. Dies zeigen Untersuchungen über den Einfluß der Zustandsdiagramme verschiedener Legierungen auf die Ausbildung der zugehörigen Spektren. Die Linienintensitäten bzw. Intensitätsverhältnisse zeigen an den Stellen, wo das Zustandsdiagramm auf Besonderheiten wie Eutektika oder dergleichen hinweist, Abweichungen vom normalen Gang mit der Konzentration.

Für das Verhalten verschiedener Metalle bei der Emissionsspektrographie spielt nach Untersuchungen von M. Milbourn[1] die Polung der Proben, die mit einer Graphitgegenelektrode einer Gleichstromentladung ausgesetzt werden, eine wesentliche Rolle. Bei den Metallen Pb, Sn und Zn trat ein ausgesprochener Polungseffekt auf, und zwar war die Strahlung bei negativer Polung der Probe wesentlich stärker. Cu, Fe, Ni und Ti zeigen die gleiche Erscheinung, aber nicht so ausgeprägt. Umgekehrt verhalten sich dagegen Al und Mg, die bei positiver Polung der Probe stärker erscheinen; außerdem wächst bei diesen Elementen die Intensität mit zunehmender Kapazität, d. i. geringerer Dämpfung. Schließlich werden in der für Anregungsprobleme sehr wichtigen Arbeit noch eine Reihe weniger hervortretender Effekte behandelt, die charakteristisch für das Verhalten jedes einzelnen Metalles sind. Möglicherweise sind sie auf Schmelzpunkt, Atomgewicht, Bindungsfestigkeit usw. zurückzuführen. J. van Calker.

Über die Anwendung der Hilfsionisation durch Flammen in der Spektrographie bei der *Analyse von Kanonenbronze* berichtet L. Jimeno-Martin[2]. Die Messungen wurden mit einem Spektrographen nach Hilger, System Litrow, innerhalb der Spektralzone zwischen 2400 und 3600 Å vorgenommen. Zur Bestimmung der Metalle Cu, Pb, Sn und Zn dienten die folgenden Linienpaare: Cu 2618/Pb 2614; Cu 2766/Sn 2863; Cu 3307/Zn 3302; Cu 2766/Pb 2833; Cu 2824/Sn 2863; Cu 3307/Zn 3345. E. Baertich.

H. Stadlinger[3] berichtet über den *Industriespektrographen S2 der Optica, Mailand*, sowie das *Flammenphotometer, Modell III der Firma Carl Zeiß*. Bei dem Spektrographen S2 handelt es sich um ein mittleres, für photographische und direkte photoelektrische Messungen bestimmtes Gerät mit folgenden optischen und technischen Daten: 60°-Quarzprisma mit 70 mm Basis und 40 mm Höhe; mittleres Öffnungsverhältnis 1:18; Arbeitsbereich: 2200–4500 AE für Photographie und 2100 bis 6500 AE für Direktmessung; Spektrenlänge: 235 mm; Dispersion: 3,8 AE/mm bei 2200 AE, 6,9 AE/mm bei 2700 AE, 22,5 AE/mm bei 4000 AE; 9 × 24 cm-Platte oder 35 mm-Film; Zeitschaltgeräte für Vorfunkzeit bis 120 und Belichtungszeiten bis 300 sec. Der Spektrograph, dessen Handhabung weitgehend automatisiert ist, kann auf direkte Messung umgestellt werden, wobei jeder Analysenlinie ein Multiplier zugeordnet wird. Die Intensitätsmessung erfolgt wie bei den meisten neuzeitlichen Anordnungen integrierend durch Speichern der Multiplierausgangsströme in zugeordneten Kondensatoren; als Meßgröße für die Konzentrationen dienen offenbar die bei Einschalten eines bestimmten Widerstandes zur Entladung dieser Speicherkondensatoren auf eine bestimmte Spannung erforderlichen Zeiten. Dieses Meßprinzip wurde erstmalig von Saunderson (Dow Chemical Corporation) angegeben

[1] Spectrochim. acta **5**, 483—490 (1953). Imp. Chem. Industries, Ltd. (England).

[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B., **47**, 709—712 (1951); vgl. auch E. Sanchez Serrano und L. Martin: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B., **46**, 617 (1950). Inst. „A. de Gregorio Rocasolano", Univ. Santiago.

[3] Chemiker-Ztg. **77**, 287—289 (1953).

und findet bei dem Direct Reading Spectrometer Dow-Baird Associates Anwendung; beim Quantometer von ARL werden statt dessen die Spannungen der Speicherkondensatoren am Ende der Anfunkzeit gemessen.

Das Flammenphotometer Modell III ist eine Fortentwicklung des 1938 von der Firma Zeiß in den Handel gebrachten „Kali-Phosphorsäure-Meßgeräts nach Schuhknecht-Waibel". Es ermöglicht dank der inzwischen entwickelten Interferenzfilter außer der Bestimmung von Kalium auch die Bestimmung einiger anderer Elemente, z. B. von Natrium und Calcium.

Dr. Stadlinger schließt mit der Angabe der ungefähren Anschaffungskosten einiger direkt messender spektrochemischer Einrichtungen.

H. Gantzckow[1] vermißt bei den meisten der im Handel befindlichen Anregungsgeräte elektrische Kontrollinstrumente; er schlägt deshalb eine Ergänzung dieser Geräte durch eine *für die Überwachung des Entladungskreises von Funkenerzeugern bzw. Abreißbogengeräten geeignete Meßanordnung* vor. Diese besteht aus einem Hochfrequenztransformator, dessen Sekundärspule zur Veränderung des Meßbereichs mit Widerständen verschiedener Größe überbrückt werden kann. Die am Überbrückungswiderstand auftretende Spannung wird mit Hilfe von Germanium-Richtleitern gleichgerichtet und mit einem Zeigergalvanometer gemessen. Das Gerät enthält zusätzlich eine Glimmstrecke als Überspannungsschutz sowie einen parallel zum Galvanometer liegenden Kondensator zur Erhöhung der Dämpfung. Der Verfasser berichtet, daß mit diesem Meßgerät ungenügender Synchronismus der Steuerfunkenstrecke, Verschleißerscheinungen an den Steuerelektroden sowie unzulässige Übergangswiderstände und Kriechwege im Entladungskreis (Analysenkreis) festgestellt werden konnten; auch in der Natur der Elektroden liegende Störungsursachen konnten mit dem Gerät beobachtet werden. Noch aufschlußreicher erwies sich der Einsatz dieser Meßanordnung beim fremd gezündeten Pfeilstickerbogen: Durch die verfeinerte Überwachung konnte beim Pfeilstickerbogen ein störender Niederspannungsfunkeneffekt festgestellt und durch Entfernen der Kondensatoren und Drosseln aus dem Analysenkreis behoben werden. Der Verfasser rät auf Grund seiner Beobachtungen von der induktiven Koppelung des Hochfrequenzkreises mit dem Abreißbogenkreis ab und empfiehlt, die Zündung über zusätzliche, gegen die Elektroden der Analysenfunkenstrecke gerichtete Zündelektroden vorzunehmen. Er konnte auf diese Weise die Streuung der Ergebnisse bei Untersuchungen im Abreißbogen wesentlich verringern und die Reproduzierbarkeit dieser Anregung über längere Zeit verbessern.

Das von Gantzckow für die elektrische Überwachung des Analysenkreises vorgeschlagene Gerät ist insofern überraschend, als es überwiegend auf Hochfrequenz anspricht, wohingegen nach neueren Auffassungen über den Zusammenhang zwischen Anregung und spektralem Charakter in erster Linie die in einer Entladung umgesetzte Energie sowie die Dauer ihrer Umsetzung von Bedeutung ist. Ungeachtet dieser prinzipiellen Einschränkung kann jedoch kein Zweifel daran bestehen, daß die direkte Kontrolle des Analysenkreises, welche bei den seit 1940 entwickelten Anregungsgeräten meist wieder vorgesehen ist[2], große Vorteile bietet.

[1] Metall **7**, 517—519 (1953).

[2] Bekanntlich arbeiteten bereits die 1934—1938 hergestellten Funkenerzeuger der TRAMAG mit einem Hitzdrahtamperemeter im Analysenkreis und auch später haben zahlreiche Laboratorien ihre Feussner-Funkenerzeuger durch Anbringung von Hitzdraht-, Thermokreuz- oder Gleichrichter-Geräten ergänzt. Neuzeitliche Anregungsgeräte, z. B. High Precision Source und Multisource von A.R.L. sowie die Einrichtungen von N.S.L. verwenden außer Strom- und Spannungsmessern im Entladungskreis sogar einen Kathodenstrahloscillographen.

W. Schuhknecht[1] weist darauf hin, daß *der 35 mm-Film* wegen seiner gleichmäßigeren lichtempfindlichen Schicht, seiner besseren Anpassungsfähigkeit an beliebige Brennkurven sowie seiner einfacheren Lagerhaltung zumindest in größeren spektrochemischen Laboratorien vor der klassischen Photoplatte den Vorzug verdient. Er entwickelte deshalb eine einfache Einrichtung, welche das Einlegen von 35 mm-Film in Plattenkassetten gestattet. Diese wird eingehend beschrieben. Der Verfasser verweist auf die Möglichkeit, bei Verwendung der beschriebenen Einrichtungen für Untersuchungen in engem Spektralbereich mit sehr kurzen Stücken Schmalfilm auszukommen und so wertvolles Photomaterial zu sparen, sowie auf den für viele Aufgaben wichtigen Umstand, daß Filme verschiedener Spektral- und Absolutempfindlichkeit im Filmhalter zu einem Aufnahmestreifen vereinigt werden können.

Für die spektrochemische Analyse von Kupfer und Bronze verbesserten M. van Doorselaar, J. Kruse und J. Gillis[2] die erstmalig von M. Milbourn und H. E. R. Hartley[3] angewandte „Kupferoxyd-Funkentechnik" durch Erhöhen von Kapazität und Selbstinduktion des Funkenerzeugers. Die Verdampfung des Kupferoxyds erfolgte unter diesen Bedingungen weit gleichmäßiger und die Linienintensität nahm infolge des bogenähnlicheren Charakters der Entladung stärker zu als die des Untergrundes. Die Verfasser, die den Einfluß der verschiedenen Variablen (C, L) auf die einzelnen Linien bzw. Linienpaare prüften und zahlreiche Abfunkkurven aufnahmen, empfehlen folgende Arbeitsbedingungen. *Vorbereitung der Probe.* Die zu untersuchende Probe (Kupfer oder Bronze) wird in Salpetersäure gelöst; die Lösung wird vorsichtig eingedampft und durch einstündiges Erhitzen auf 300° C in Oxyd übergeführt. *Elektroden.* Das Oxyd bzw. Oxydgemisch wird in die 4,5 mm weite und 3 mm tiefe Bohrung einer 6 mm langen Graphitelektrode (6 mm ⌀) eingefüllt; die Bohrung faßt etwa 60 mg Oxyd. Als Gegenelektrode dient ein konisch zugespitzter Graphitstab (120°, 6 mm ⌀); der Elektrodenabstand beträgt 2 mm. — *Anregung.* Funkenerzeuger nach Feussner mit C = 10000 pF; L = 0,8 mH, Scheitelspannung: 17,5 kV, 44 Ω Primärwiderstand. Verstellter Synchronunterbrecher (45°). — *Aufnahme.* Spektrograph Q 18 von Zeiss; 15 μ-Spaltbreite, Zwischenabbildung. Vorfunkzeit 5 sec. Belichtung 55 sec. Platte: Gevaert-Scientia 49 B 58. *Linienpaare.* As 2349,8-Cu 2348,8 AE; Zn 3345,6-Cu 3349,26 AE; Sn 2839,99-Cu 2882,95 AE; Pb 2833,07-Cu 2882,95 AE; Zn 3072,10-Cu 3349,26 AE; Fe 2488,15-Cu 2468,6 AE; Sb 2528,54-Cu 2526,8 AE; Ni 3050,8-Cu 3073,82 AE; Ni 3054,32-Cu 3073,82 AE; Co 2432,3-Cu 2468,6 AE; Bi 3067,73-Cu 3073,82 AE.

Mit den angegebenen Paaren ließ sich der Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,5% erfassen; die Eichkurven waren für Kupfer und Kupfer mit 10% Sn identisch. Als mittlerer Analysenfehler werden 4—7%, für Kobalt jedoch 11% angegeben.

C. W. Key und G. D. Hoggan[4] entwickelten ein spektrochemisches Verfahren zur Bestimmung von meist nur als Spuren vorhandenen *Verunreinigungen von Crackkatalysatoren.* Erfaßt werden Cr, Fe, Ni, V und Na. Das Verfahren ist sowohl auf synthetische als auch auf natürliche Kieselsäure-Tonerdekontakte anwendbar. *Arbeitsgang.* Der feingepulverte Katalysator wird 2 Std lang bei ungefähr 560° C erhitzt und anschließend im Exsiccator abgekühlt. *Synthetische* Katalysatoren werden hierauf in vorgeschriebenem Mengenverhältnis mit Lithiumcarbonat, Graphit (SPl) und Leitelement gemischt und zu Scheibenelektroden von etwa 1,25 cm Durchmesser

[1] Optik **10**, 237—240 (1953). St. Ingbert (Saar).

[2] Spectrochim. Acta **5**, 388—396 (1953).

[3] Spectrochim. Acta **3**, 320 (1948).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1921—1925 (1952). Richfield Oil Corp., Wilmington, Calif. (USA.).

verpreßt; *natürliche* Kontaktsubstanzen hingegen werden zunächst nur mit Graphit und Leitelement gemischt, in ein Platinschiffchen gebracht und 5 min lang in einer Gasflamme erhitzt. Nach dem Abkühlen des Schiffchens wird der — durch Abbrand von Graphit bedingte — Gewichtsverlust durch Zugabe von Graphitpulver ausgeglichen und das Gemisch durch Zufügen des Lithiumcarbonats vervollständigt. Nach sorgfältigem Homogenisieren werden in gleicher Weise wie bei synthetischen Katalysatoren Preßlinge hergestellt. Sowohl das Leitelement Kobalt als auch die zur Herstellung der Vergleichsproben erforderlichen Verunreinigungselemente werden in Form von Nitratlösung möglichst gleichmäßig auf Graphitpulver verteilt und durch Glühen fixiert. Das Mischungsverhältnis Katalysator : Lithiumcarbonat : Graphit ist für synthetische Katalysatoren 1:1:4, für natürliche hingegen 1:1:1; das Gewicht der Scheibenelektroden betrug 1,00 bzw. 0,930 g, die Kobaltmenge je Elektrode 1,6 bzw. 0,19 mg. — Die aus den Mischungen hergestellten Scheibenelektroden werden mit Hilfe des A.R.L. Solution Excitation Attachment und Verwendung eines zugespitzten Graphitstabs (120°, etwa 1,25 cm) als Gegenelektrode angefunkt. Zur Funkenerzeugung dient die High Precision Source mit $C = 0{,}007\ \mu F$ und $H = 360\ \mu H$. Der Elektrodenabstand soll 3 mm, die Vorfunkzeit 20, die Belichtungszeit 120 bzw. 90 sec betragen. Als Aufnahmegerät verwenden die Verfasser den 2 m-ARL-Gitterspektrographen (Disp. etwa 5 AE mm) im Spektralbereich von 2400—4900 AE, als Aufnahmematerial bei Verringerung der Intensität durch Filter und Gitterabdeckung den Spektrum Analysis Film Nr. 2. Entwickelt wird in D8-Entwickler. — Ausgewertet werden für synthetische Produkte die Paare: Cr 2835,6/Co 2627,6; Fe 2598,4 Co 2567,3; Ni 3619,4 Co 3149,3; Na 3302,3/Co 3149,3, für natürlichen Ton hingegen die Paare: Fe 3031,2 Co 3072,3; Ni 3461,7/Co 3417,2; Na 3303,0/Co 3443,6 und V 3184,0 Co 3072,3. — Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist nach Angaben der Verf. besser als beim chemischen Verfahren; sie liegt innerhalb $\pm$ 10%. Die Gesamtdauer einer Analyse liegt bei 3—3½ Std. W. Schuhknecht.

Nach T. Nuciari[1] eignet sich die spektrographische Methode zur Bestimmung von *Zn, Mg, Cu, Fe, Si, Mn, Cr* und *Ti* in *Aluminium-Zink-Magnesiumlegierungen*. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den nach üblichen chemischen Verfahren erhaltenen Zahlen. — Zur Anregung diente der Feussner-Funken, zur Bestimmung der Zeiss Q 24-Apparat. Die Spannung betrug 12 kV, die Induktion 800000 cm, die Kapazität 3000 cm, die Vorfunkzeit 2 min, die Belichtung 2 min. Verwendet wurden folgende Linienpaare: Al I 3082,16 Zn I 3302,59; Al I 3057,16 Mg II 2936,52; Al I 3082,16/Cu I 3273,90; Al I 2567,98 Fe II 2599,39; Al I 2567,98 Si I 2516,12; Al I 3057,16/Mn I 2949,21; Al I 2652,48 Cr I 2677,16; Al I 3082,16 Ti II 3349,40. H. Freytag.

Zur Probenherstellung bei serienmäßiger Spektralanalyse von Aluminium und seinen Legierungen haben sich nach einem Bericht von F. Rohner[2] die bisher üblichen Gußformen zur Herstellung von Stabelektroden nicht besonders bewährt. In vergleichenden Untersuchungen zwischen einer Eisen- und einer neu entwickelten Aluminiumkokille wird an Hand von Mikrophotographien gezeigt, daß das Kristallgefüge der in der letzteren vergossenen Proben wesentlich feinkörniger ist. Bei der neuen Aluminiumkokille sind die Gußkanäle um etwa 50° gegen die Senkrechte geneigt. Als Elektrodenform haben sich für Reinaluminium zwei gegeneinander gestellte Rundstäbe von 6 mm Ø und halbkugelförmiger Kuppe bewährt. Andere

[1] Alluminio **18**, 476—480 (1949). Ist. Sperim. Metalli leggeri, Novara (Italien).
[2] Spectrochim. acta **5**, 473—475 (1953). Forsch.-Inst., Aluminium-Ind. A.G., Neuhausen/Rhf. (Schweiz).

Legierungen werden besser mit Kohlegegenelektrode verfunkt. Bei gegossenen Al-Elektroden zeigt sich, daß der Fe- und Si-Gehalt an der Oberfläche geringer als im Innern ist, aber das Verhältnis der Oberflächen- zur Innenkonzentration stets konstant bleibt.

T. Török[1] behandelt die *Bestimmung von Zinkspuren in Aluminium durch Spektrographie*. Bisher wurden hierfür die Zinklinien 3345,0 6 Å verwendet, die allerdings nur bis zu 0,001% brauchbar sind. Die empfindlichste Zinklinie, die vom Grundzustand ausgehende Singulettlinie 2138,56 zeigt starke Selbstumkehr und ist in Aluminium bisher nur mit relativ geringer Empfindlichkeit nachgewiesen worden, weil sie bei der Ionisierungsspannung des Aluminiums von 5,96 V nur schwach angeregt wird. Der Verf. schließt daraus, daß die Linie mit einer relativ schwachen Funkenanregung mit großer Selbstinduktion mit größerer Intensität erscheinen müßte. In der Tat liefert ein Feussner-Funken von 20 kV bei 4500 pF und 20 mH die Linie bis zu einer Nachweisgrenze von 0,0002%. — Die Störung der Zinklinie durch eine NO-Bandenlinie kann in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre vermieden werden. Eine Störung durch eine schwache Kupferlinie kann nach dem bekannten Gerlach-Riedlschen Verfahren berücksichtigt werden. Beide Störungsquellen können aber auch bei der Aufstellung der Arbeitskurve eingeeicht werden.

J. van Calker.

A. Strasheim und T. J. Hugo[2] bearbeiteten *die spektrographische Analyse von Letternmetall* mit 10—24% Antimon, 3,5—12,5% Zinn und 65—86% Blei, bis zu 0,1% Cu sowie bis 0,1% Verunreinigungen wie Ni, Ag, Cd, Bi, Fe, As und Zn. Während die Bestimmung der Verunreinigungen keine Mühe bereitet, ist die spektrographische Ermittelung der Hauptbestandteile kritisch, da ein relativer Meßfehler von ± 2% nicht überschritten werden darf. Nach Feststellung der Verf. kann man dieser Forderung bei Anregung mit einer vom ARL-Funkenerzeuger (2/3 kVA) mit 70 V Primärspannung ohne Selbstinduktion im Funkenkreis erzielten Entladung genügen. Das in Form einer Scheibe gebrachte Letternmetall dient als untere, eine mit hemisphärischer Spitze versehene Graphitelektrode von 6 mm ⌀ als obere Elektrode bei einem Elektrodenabstand von 4,0 mm. Die Aufnahmen erfolgen bei 20 μ-Spaltbreite mit dem Hilger-Medium-Spektrographen auf dünnen Ilford-Halbtonfilmen. Die Vorfunk- und Belichtungszeiten betragen 10 bzw. 20 sec. Entwickelt wird 6 min mit 1:1 ID13-Entwickler bei 18° C. Zum Photometrieren wurde ein Leeds- und Northorp-Mikrophotometer verwendet. Die Verf. ermittelten die Haupteichkurven (I.V: Z-Linie/G-Linie als Funktion des Konzentrationsverhältnisses Z/G) für folgende Linienpaare:

Sb 2692,3/Pb 2697,5 AE Sn 2812,6 Pb 2697,5 AE	bezogen auf S-Kurve bei λ = 2800 AE.
Ni 3414,8/Pb 3220,5 AE (0,01 —0,2%) Ag 3382,9/Pb 3220,5 AE (0,002—0,03%) Cu 3247,5 Pb 3220,5 AE (0,002—0,1%) Bi 3067,7/Pb 3220,5 AE (0,005—0,2%)	bezogen auf S-Kurve bei λ = 3220 AE.
Fe 2739,5/Pb 2697,5 AE (0,005—0,2%)	λ = 2800 AE,
As 2349,8/Pb 2332,4 AE (0,01 —0,4%) Cd 2265,0/Pb 2332,4 AE (0,002—0,03%) Zn 2138,6/Pb 2332,4 AE (0,015—0,2%)	bzw. λ = 2330 AE.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **2**, 347—368 (1952). M. Rákosi, Eisen- & Metallwerke, Budapest.

[2] J. South African chem. Inst., N. S. **4**, 103—108 (1951). Nation. Phys. Lab., Pretoria (Süd-Afrika).

Da der Bleigehalt der Proben unterschiedlich war, ließen sich die gesuchten Konzentrationswerte (% Sb, Sn usw.) nicht unmittelbar den I. V-Werten zuordnen. Man mußte vielmehr zunächst aus den Konzentrationsverhältnissen Sb/Pb und Sn/Pb den Bleigehalt der Proben errechnen, um anschließend die Verhältniszahlen auf Prozentgehalte umzuwerten. Trotzdem lagen die spektrographisch bestimmten Antimon- und Zinngehalte innerhalb der zulässigen Grenzen. Die für die Verunreinigungen erhaltenen Werte wichen etwa 5% — in der Nähe der Nachweisgrenze jedoch weit mehr — von den Sollwerten ab.

V. A. Fassel, A. M. Howard und D. Anderson[1] erörtern die *spektrochemische Reinheitsprüfung des Zirkonmetalles*. Bei dieser wird das in verschiedener Form und Größe vorliegende Untersuchungsmaterial nach Überführen in Oxyd in einem starken Gleichstromdauerbogen verdampft und angeregt. Die Verf. konnten mit Hilfe von „Moving-Plate"-Aufnahmen zeigen, daß die bei dieser Arbeitsweise unvermeidliche große Streuung der Meßwerte auf die allzu unterschiedliche Flüchtigkeit des als Bezugselement dienenden Zirkondioxyds und der Oxyde der Verunreinigungen zurückzuführen ist. Sie versuchten deshalb mit Erfolg, das Oxydpulver durch eine aus Oxyd + Graphitpulver gepreßte, leitende Tablette und den Gleichstromdauerbogen durch eine bogenähnliche, aperiodische Kondensatorenentladung zu ersetzen. Hierbei ergaben sich Werte, die höchstens 4% streuten und gut mit spektrophotometrisch gefundenen Zahlen übereinstimmten. — *Ausführung.* 200 mg des durch 2—3stündiges Glühen bei 750° C in Oxyd übergeführten Untersuchungsmaterials wurden nach gründlichem Mischen mit 400 mg Graphitpulver SPl mit einem Gesamtdruck von 3,2 t zu einer Tablette von 0,6 cm Durchmesser verpreßt; diese wurde 5 min lang auf 400° C erhitzt und diente nach dem Erkalten als untere negative Elektrode. Als Gegenelektrode fand ein 2,5 cm langes Graphitstäbchen von 0,3 cm Durchmesser Verwendung; der Elektrodenabstand betrug 4 mm. — Die Anregung erfolgte mit der ARL-Multisource bei folgenden Daten des Entladungskreises: C = 50 μF; L = 400 μH; R = 15 Ω, Phasenwinkel 60°. — Zur Aufnahme fand ein Wadsworth-6.8 m-Gitterspektrograph von Jarrell-Ash mit dem Spektralbereich von 2400—4500 AE in zweiter Ordnung Verwendung; die Spaltbreite betrug 45 μ, die Belichtungszeit bei SAl-Material 90 sec. Zur Ausmessung der Analysenlinien diente das ARL-Comparator-Densitometer; ausgewertet wurde leitprobenfrei unter Benutzung von Haupteichkurve und Schwärzungskurven. — Linienpaare:

Si 2516,12-Zr 2538,00 (0,004—0,08%)	Ti 3349,41-Zr 3327,67 (0,002—0,08%)
Mg 2795,53 Zr 2782,84 (0,0002—0,005%)	Fe 3719,94-Zr 3723,20 (0,01—0,2%)
Mg 2795,53-Zr 2783,56 (0,003—0,06%)	Ca 3933,67-Zr 3941,92 (0,0005—0,006%)
Ni 3002,49-Zr 3022,68 (0,002—0,09%)	Ca 3933,67-Zr 3936,07 (0,004—0,07%)
Cu 3247,54-Zr 3223,34 (0,0003—0,008%)	Al 3944,03-Zr 3952,87 (0,004—0,1%)
Cu 3247,54-Zr 3254,28 (0,006—0,1%)	Cr 4254,35-Zr 4256,44 (0,002—0,07%)

W. Nielsch[2] berichtet über den *Nachweis und die Bestimmung von Blei, Zinn, Zink, Silber, Kupfer, Mangan, Eisen, Magnesium und Silicium in metallischem Nickel.* Er verwendete für den qualitativen Nachweis den Niederspannungsfunken nach Pfeilsticker mit Kapazitäten bis zu 20 μF. Zur Aufnahme der Spektren diente der Quarzspektrograph Qu 24 bei 10 μ Spaltbreite. Mit Agfa-Spektralgelb-Extrahart-Platten als Aufnahmematerial ließen sich bei 60 sec Belichtungszeit noch 0,005% Zinn (Sn-Linien 3175,02 und 3262,33 AE), 0,003% Zink (Zn-Linien 3345 und 3302 AE), 0,005% Blei (Pb-Linie 2833,07 AE) sowie 0,005% Silber (Ag-Linien 3382,8 und 3280,68 AE) nachweisen. Der Nachweis von Silicium erfolgte

[1] Analyt. Chemistry **25**, 760—763 (1953). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Metall **7**, 513—516 (1953).

mit Hilfe der Si-Linie 2516,1, der von Kupfer mit Hilfe der Cu-Linie 3273,8 AE. Angaben über die qualitative Nachweisgrenze für diese sowie die weiteren Elemente sind in der Arbeit nicht enthalten. Die Störmöglichkeit der angegebenen Nachweislinien durch Linien anderer Elemente wurden jedoch eingehend geprüft und in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt.

Zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen verwendete Verf. die Lösungsspektralanalyse bei Anregung im Wechselstromabreißbogen. Hierbei wurden Lösungen der Proben nach dem bekannten Verfahren von SCHEIBE-RIVAS auf Spektralkohlen von 5 mm Ø gebracht und bei 2 mm Elektrodenabstand angeregt. Zur Aufnahme diente wiederum der Quarzspektrograph Qu 24 bei 30 μ Spaltbreite mit Zwischenabbildung für 2800 AE. Die Anregung erfolgte mit dem Abreißbogengerät nach PFEILSTICKER im Wechselstrombogen mit 2,5 Amp Bogenstromstärke. Die Vorfunkzeit betrug 15, die Belichtungszeit 60 sec. Der Verf. zündete den Wechselstrombogen jedoch — abweichend von den herkömmlichen Bedingungen — nicht im Scheitelpunkt der Wechselspannungskurve, sondern bereits 120° früher, erhöhte also die Brenndauer des einzelnen Bogens um etwa 66%[1]. Er erreichte hierdurch nach seinen Angaben eine höhere Nachweisempfindlichkeit[2]. Zu den quantitativen Untersuchungen dienten die Linienpaare Mg 2795,5 (10%)-Ni 2798,7 (10/50%); Mn 2576,8 (10/50/100%)-Ni 2578,5 (50/100%); Fe 2599,4 (10/50/100%)-Ni 2578,5 (50/100%); Co 2580,4 (50/100%)-Ni 2578,5 (50/100%).

Zur Erzielung befriedigender Ergebnisse — die Streuung der Versuchsergebnisse wird mit ± 10% angegeben — muß die Bogenstromstärke während der Aufnahmen auf 0,05 Amp konstant gehalten werden. Die Bestimmung von Silicium mit Hilfe der Lösungsspektralanalyse scheiterte an der Ausscheidung von Kieselsäure, die Bestimmung des Kupfers an zu hohen, schwankenden Kupfergehalten der Kohleelektroden.

E. V. ROUIR und A. M. VANBOKESTAL[3] verfuhren zur *spektrographischen Analyse von Hochofenschlacken* mit etwa 49% SiO_2, 7,9% Al_2O_3, 6,5% Fe_2O_3, 2,2% Mn_3O_4, 31,5% CaO und 2,9% MgO in folgender Weise: Sie stellten zunächst durch Auflösen von eingewogenen Gemischen reinster Oxyde in Königswasser Eichlösungen bekannter Zusammensetzung her und ermittelten unter Anwendung der Lösungsfunkenstrecke von A. R. L. (Solution Excitation Attachment) nach Zusatz von Kupfer als Leitelement Eichkurven für die Bestimmung von Al, Fe, Mn, Ca und Mg. Unter der Voraussetzung, daß die Temperatur der Lösungen konstant gehalten und eine geeignete Drehzahl der rotierenden Tauchelektrode gewählt wurde, waren die Eichwerte so gut reproduzierbar, daß sie mit Erfolg zur Analyse natürlicher Schlacken, die in gleicher Weise mit Königswasser aufgeschlossen wurden, dienen konnten. Lediglich der Kieselsäuregehalt mußte chemisch bestimmt werden. — Die Verf. benutzten einige auf diesem Wege analysierte Schlacken als Standards bei der Ausarbeitung einer Pastillenmethode: Die feinstgepulverten Standard- bzw. Untersuchungsproben wurden mit reinstem Kupferoxyd sowie reinstem Graphit (SPl der National Graphite) innig gemischt (1,3 g Probe, 1,3 g Cu und 2,6 g

[1] Eingehende Angaben über die Phasenlage des Zündpunkts von Lichtbögen bei spektrochemischen Analysen sowie die zu seiner Verschiebung erforderlichen technischen Mittel finden sich bereits in einer auf das Jahr 1944 zurückgehenden Patentanmeldung des Referenten.

[2] Aus den Angaben der Arbeit ist leider nicht zu ersehen, ob sich nur die Gesamtschwärzung des Spektrums — entsprechend der größeren je Aufnahme eingesetzten Elektrizitätsmenge — oder auch das I. V. Linie/Untergrund geändert hat. Nur in letzterem Fall liegt eine echte Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit vor.

[3] Rev. Métallurgie **50**, 153—158 (1953).

Graphitpulver) und mit der ARL-Presse zu Pastillen von 12,7 mm ⌀ und 2 mm Dicke verpreßt. Letztere wurden ebenfalls in der ARL-Lösungsfunkenstrecke mit Graphit als Gegenelektrode untersucht. Dieses Verfahren arbeitete wesentlich rascher als die Untersuchung in Lösung, war aber infolge von Substanzverlusten der Pastille beim Anfunken weniger genau.

Die Untersuchungen wurden mit einer aus Multisource, 2 m-Gitterspektrograph, Entwicklungseinrichtung und Comparator-Densitometer bestehenden Einrichtung der A. R. L. durchgeführt. Eingehalten wurden folgende Bedingungen: Multisource 230 V, für die Lösungsanalyse C = 40 μF; 300 μH; R = 150 Ω; für die Pastillenmethode C = 50 μF; 400 μH; R = 50 Ω. — Rotierende Elektrode, Drehzahl 2,5 t/min; Gegenelektrode Graphit etwa 6 mm, 120°; 60 μ Spaltbreite, Vorfunkzeit 3 bzw. 4 sec; Belichtungszeit 45 sec., Film Gevaert-Scientia 38 B 50. — Ausgemessen wurden die Paare: Lösung: Ca 3010,8/Cu 3006,9; Al 3038,2/Cu 3063,1; Mg 2852,1/Cu 2824,3; Fe 2966,9/Cu 2961,4; Mn 2556,1/Cu 2544,8. — Pastille: Ca 3158,9/Cu 3194,1; Al 3092,8/Cu 3036,1; Mg 2852,1/Cu 2824,3; Fe 3021,2/Cu 3036,1; Mn 2556,1/Cu 2544,8; Si 2881,6/Cu 2882,9. W. Schuhknecht.

Die spektrochemische Bestimmung von Magnesium in Zähnen behandeln H. J. Eichhoff, G. Dittmann und H. D. Cremer[1] am Beispiel von Rattenzähnen. Ein Zahn wird in 0,3 ml 25%iger Salzsäure aufgelöst; anschließend werden 0,5 ml einer $CrCl_3$-Lösung (600 μg Cr) zugesetzt. 0,01 ml dieser Lösung werden auf einer Kupferelektrode eingetrocknet und mit einem kondensierten Feussner-Funken bei 6500 pF und 0,8 mHy abgefunkt. Zur Herstellung von Standardproben werden Lösungen ähnlicher Zusammensetzung synthetisch hergestellt und analog verarbeitet. Als Ersatz für die im Analysenmaterial enthaltene organische Substanz dient die bekannte Pfeilstickersche Lösung mit Glucose, Glykokoll und Harnstoff. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise auf Grund von Eichkurven mit den Linienpaaren Mg II 2795,5/Cr II 2835,6 und Mg II 2802,7 Cr II 2835,6. Der mittlere Fehler beträgt bei Verwendung *eines* Linienpaares $\pm 7\%$, bei Verwendung beider Linienpaare $\pm 5\%$. J. van Calker.

Röntgenstrahlenabsorption. H. A. Liebhafsky[2] berichtet in einem kurzen Überblick über *analytische Anwendungen der Röntgenstrahlenabsorption*, die hauptsächlich durch die Konstruktion des Röntgenstrahlendetektors ermöglicht wurden. Zwei Gründe lassen heute die Verwendung von Röntgenstrahlenabsorption gegenüber den bisher zumeist gebräuchlichen Absorptionen mit längerer Wellenlänge vorteilhaft erscheinen. Infolge ihrer weit größeren Stärke ist der Massen-Absorptionskoeffizient 1. im monochromatischen Strahl additiv, da die Absorption eine Atomeigenschaft ist und 2. steht er in direkter Beziehung zur Wellenlänge des Strahles. Für das Röntgenstrahlphotometer ist z. B. Blei in jeder Probenart Blei, unabhängig von seiner Bindung im Molekül. Die Kurve des Absorptionskoeffizienten besteht aus einer Reihe vertikaler Absorptionskanten, welche kontinuierlich miteinander verbunden sind. Auf ihnen wächst der Koeffizient nahezu proportional dem Quadrat der Wellenlänge. Von einem Element zum anderen ändert sich der Koeffizient von Kante zu Kante angenähert der vierfachen Atomzahl.

Man unterscheidet vier Methoden: 1. die spektrophotometrische Röntgenstrahlfluorescenz; sie ist bei geringer Intensität spezifisch, 2. die spektrometrische Absorptionskantenmessung; sie ist ebenfalls spezifisch bei geringer Intensität, 3. die monochromatische, spektrometrische Absorptiometrie; sie ist unspezifisch und hat

[1] Biochem. Z. **324**, 32—35 (1953). Univ. Mainz.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 689—692 (1953). General Electric Co., Schenectady. N. Y. (USA).

nur geringe Intensität und 4. die polychromatische Absorptionsphotometrie, die unspezifisch ist, aber hohe Intensitäten erreichen kann.

Bei der 1. Methode regt die Probe aus dem polychromatischen Strahl die Fluorescenzlinien an. Hauptschwierigkeiten bereiten die Selbstinduktion und der Untergrund (Methode von Birks). Die 2. Methode wurde von Glocker und Frohnmayer entwickelt; sie wurde am automatischen Spektrometer von L. K. Frevel und Mitarb. bei der Dow Chemical Co. an 400 Proben während eines Jahres zur Bestimmung von Chlor, Brom und Schwefel in Kohlenwasserstoffen angewandt. Die 3. Methode entspricht der spektrophotometrischen Methode im Ultraviolett, im Sichtbaren und im Infrarot, die 4. Methode der Colorimetrie mit weißem Licht.

Der polychromatische Strahl führt bei hoher Intensität zu einer Einbuße des analytischen Ergebnisses. Die Intensitätsverteilung hängt nicht nur von der Zusammensetzung der Probe ab, sondern auch von ihrer Tiefe. Zu genauen Bestimmungen muß man einen Standard heranziehen, dessen Masse und äußere Beschaffenheit derjenigen der Probe möglichst nahe stehen muß. Gelegentlich treten nichtlineare Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorption auf, besonders bei Serien von Proben mit mehr als einer Komponente.

Vom Detektor verlangt der analytische Chemiker eine sofortige störungsfreie Anzeige mit einer Abweichung 1:1000 über den ganzen Wellenlängenbereich und seine Intensitäten. Je schneller er arbeitet, um so leichter sind die Messungen an der Strahlenquelle und am Detektor konstant zu halten und um so sicherer der Vergleich mit dem Standard (Vergleichsmethode). Der Geiger-Zähler ist der bevorzugte Detektor für schwache Strahlen, er eignet sich aber nicht für die Vergleichsmethode. Der photoelektrische Detektor, eine Kombination von Fluorescenzschirm und Verstärkerphotorohre entspricht den Anforderungen bei hoher Intensität. Die Ionisationskammer konnte bisher bei der Vergleichsmethode nicht verwendet werden. Auch Cadmiumsulfidkristalle können als Röntgenstrahlendetektoren verwendet werden; sie sind wegen ihrer Festigkeit, Einfachheit und ihrer Rauheit sowie ihrer geringen Kosten willkommen.

Für die Anwendbarkeit der Röntgenstrahlenabsorption ist die Reinheitsprüfung, z. B. von Trichlortrifluorpropan ein gutes Beispiel. Das einzige Handelsinstrument dieser Art ist das General Electric Röntgenstrahlenphotometer. Es wird sowohl in der Petroleumindustrie, als auch an Spaltprodukten angewandt. Es dient zur Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin, Schwefel in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Zusätzen in Schmierölen. Seine weitere Entwicklung zu automatischen Kontrollapparaten ist vorauszusehen.

Nach Versuchen von Brissey[1] können 10 Proben hochschmelzender Legierungen mit fünf Bestandteilen von einem einzelnen Ausführenden an einem einzigen Morgen oder in $^1/_{20}$ der von den nassen Methoden benötigten Zeit ausgeführt werden. Es handelt sich um die Bestimmung von Co, Cr, Mo, Ni und Fe. Es genügte *eine* Vergleichsprobe. Auftretende Differenzen sind nicht ernsthafter Art. Auch mikrotechnische Anwendungen werden in wachsender Zahl ausgeführt. Zehntausende Ablesungen, Punkt für Punkt ausgeführt, dienen zur Prüfung von Imprägnationen oder der Homogenität. Die Probe bleibt erhalten, die Prüfung kann an ihr wiederholt werden. Engström wandte die Methode mit Erfolg auf die Untersuchung der lebenden Substanz (life science) an. A. Schleicher.

Röntgenstrahlen-Fluorescenzspektroskopie. L. S. Birks, E. J. Brooks und H. Friedman[2] geben einen Überblick über diese Untersuchungsmethode. Die erste

[1] Siehe das Ref. von L. S. Birks, E. J Brooks und H. Friedman. Analyt. Chemistry **25**, 692 (1953); vgl. das folgende Referat.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 692–697 (1953). U. S. Naval Res. Lab., Washington.

Anwendung durch Hevesy, Coster und andere Forscher 1923 beruhte auf der geringen Linienzahl der *Röntgen*-Spektren und der einfachen Beziehung ihrer Linienintensität zu den Anteilen der vorhandenen Elemente der Probe. Ihre Schwierigkeiten wurden durch hochintensive Röntgen-Röhren und wirksame Geiger-Zähler weitgehend überwunden.

Die heutige Instrumentation ermöglicht die Anwendung von 4 Methoden. Methode 1 beruht auf der Reflexion an einem flachen, glatten Kristall, Methode 2 besteht in der Durchdringung eines fokussierenden Kristalls, Methode 3 auf der Reflexion an einem gekrümmten Kristall und Methode 4 auf der Doppelkristall-Reflexion. — Zur Verwendung kommen Kristalle von NaCl, KCl, KBr, KJ, LiF, Quarz, Aluminium, Topas, Gips und CaF_2. Sie sind in ihrer Wirkung unterschiedlich.

In 4 schematischen Figuren wird die Anordnung von Röntgen-Strahlenquelle, Probe, Kristall und Detektor angedeutet. Der Strahlengang, die Durchführung der Messung und der Anwendungsbereich werden beschrieben. Die Verwendung kann unter 3 Gesichtspunkten erfolgen: 1. Bestimmung eines Hauptbestandteils, 2. Ermittlung niederer Gehalte und 3. die Bestimmung der Plattierungsstärke. In allen Fällen müssen Vergleichskurven bezüglich der Gehalte an Elementen eines bekannten Standards empirisch ermittelt werden. Dieser braucht jedoch nicht der unbekannten Probe in seiner Zusammensetzung absolut zu entsprechen, braucht also auch nicht alle Elemente dieser zu enthalten. So ist die Kalibrierungskurve für Eisen in Nickel auch auf die Bestimmung von Eisen in Kupfer oder Eisen in Zink anwendbar. Bei großen Unterschieden der Absorptionskoeffizienten oder der Anregungsenergie jedoch müssen die Standarde sorgfältig ausgewählt werden. Ist z. B. Chrom in Schnelldrehstählen zu bestimmen und liegen merkbare Mengen von Wolfram oder Molybdän gleichzeitig vor, so müssen im Standard bis auf $\pm 1\%$ gleiche Wolfram- oder Molybdängehalte ebenfalls vorhanden sein. Trotzdem ist die richtige Wahl des Standards viel einfacher als in der Spektroskopie des sichtbaren Bereiches.

Unter den Hauptbestandteilen versteht man Gehalte von wenigen bis 100%. In diesem Bereich werden meistens Werte von Bruchteilen von 1% unter Einbeziehung der Zeit von weniger als 1 min erreicht. So hat Brissey für Routine-Bestimmungen von Chrom, Kobalt, Eisen, Molybdän und Nickel in Schnelldrehstählen bei etwa 50% Nickel und 20% Chrom Genauigkeiten von 0.5% bzw. 1.3% erhalten. Ähnliche Genauigkeiten wurden auch an anderen Stellen erreicht.

Bei den Bestimmungen niederer Gehalte werden solche in Spurengröße ($1:10^6$) nicht ermittelt, jedoch solche bis herunter zu $1:10^4$; es werden auch längere Zeiten, z. B. 5—10 min, oft erforderlich. Es werden die Kalibrierungskurven zur Bestimmung von Hämoglobin-Eisen, von Uran neben Blei in wäßriger Lösung, von Schwefel in Öl und von Blei und Brom in Gasolinen für das Flugwesen gezeigt.

Die Plattierungsdicke z. B. von Silber auf Kupfer und von Nickel auf Kupfer auf Eisen wird im letzteren Falle aus der Intensität der NiKα-Linie und für die Kupferdicke aus derjenigen der FeKα-Linie bestimmt. Auch aus der zur Anregung aufzuwendenden Energie kann die Dicke abgeschätzt werden. Bei der Auflage von Cadmium auf Eisen verlangt dieses 7 kV, jenes 26 kV.

Die zukünftigen Entwicklungsmöglichkeiten werden abschließend besprochen.

A. Schleicher.

R. M. Brissey[1] beschreibt die *Analyse von Hochtemperatur-Legierungen durch Röntgenstrahlen-Fluorescenz*. Mit Hilfe eines Analysators der General Electric (XRD-3 S), welcher die mit einer Wolframscheibe erzeugten Röntgenstrahlen benutzt, werden die charakteristischen Linien der einzelnen in Hochtemperaturlegierungen enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festgestellt. Mit 50 kV

[1] Analyt. Chemistry 25, 190—192 (1953). General Elektric. Co., Lynn, Mass. (USA).

Arbeitsspannung und 50 mAmp Stromstärke können die K-Strahlungen sämtlicher vorhandener Elemente angeregt werden. Durch fast maximale Stromstärke wird die höchstmögliche Intensität der sekundären oder fluorescierenden Strahlung erhalten. Ein Teil von ihr fällt auf einen begrenzten Sektor (etwa 12 × 12 mm) der horizontalen Fläche, und dann durch einen kurzen Kollimator auf einen gebogenen Glimmerkristall mit 331-Ebene in Θ-Position. Nach Durchgang durch den Kristall wird sie so gebrochen, daß sich Brennpunktseinstellung bei Winkeln, die der Braggschen Gleichung ($n\,\lambda = 2d \sin \Theta$) entsprechen, ergibt. Dann fällt die Strahlung durch einen 0,3°-Spalt und ein Berylliumfenster auf einen Geiger-Zähler, der die maximale Stoßzahl von 16394 registrieren kann. Die Stromstärke wurde auf höchstens 2000 Stöße sec eingestellt. Für qualitative Identifizierungen wurde ein Registrierapparat mit logarithmischer Intensitätsangabe benützt, wobei die Linienintensität angenähert den Stößen sec entspricht. Für quantitative Messungen wird das Goniometer auf den Winkel der maximalen Intensität eingestellt und die Zeit, welche für eine vorgegebene Stoßzahl erforderlich ist, gemessen. Die totale Intensität ergibt sich dann als Zählstöße sec. Von ihr wird die Hintergrundsintensität subtrahiert. Es wurden so 5 Elemente einer Legierung in 20 Proben an einem Tag mit einem Fehler von $\pm 0{,}5\%$ bestimmt, mit maximalem Fehler von 3,8%. Standardlegierungen können die Unsicherheit, die durch die Absorption von Begleitelementen entstehen, herabmindern. Gegossene und geschmiedete Proben ergaben sehr gute Übereinstimmung. Bestimmt wurden: Mo, Ni, Co, Fe, Cr. Die Methode ist auf Elemente mit Atomnummern unter 22 nicht anwendbar. Sie erfaßt nur Legierungsbestandteile, welche in Mengen von über 1% vorliegen.

J. Eisenbrand.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Alkylpyridine in Form ihrer Pikrate eignen sich nach G. J. Janz und R. Solomon[1] die *Röntgenbeugungsaufnahmen*, die in letzter Zeit wiederholt mit Erfolg zur Identifizierung organischer Verbindungen angewandt wurden. Die Versuche erstrecken sich auf die isomeren Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butylpyridinpikrate. — Die fein gepulverten Proben wurden in einen keilförmigen Probebehälter gefüllt. Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe der XRD3-Röntgeneinrichtung der General Electric Company. Als Strahlungsquelle diente die mit 15 mAmp bei 35 kV betriebene CA-7-Coolidge-Röhre, deren Strahlung mittels eines Vanadiumfilters gereinigt wurde, so daß lediglich die Chromlinie λ = 2,2896 AE zur Wirkung kam. Die Strahlbegrenzung erfolgte durch einen 0,02 inch-Kollimator. Als Aufnahmematerial diente Eastman-Radiographic-Film k; die Expositionszeit betrug 10 Std. - Die Auswertung der Aufnahmen, deren Ergebnisse in umfangreichen Tabellen wiedergegeben sind, zeigt, daß die Röntgenbeugung eine Unterscheidung der verschiedenen Alkylpikrate – auch der Isomere – selbst dann ermöglicht, wenn sie als Gemische vorliegen.

W. Schuhknecht.

Ein einfaches Scintillationsspektrometer mit Impulsanalysator wird von R. E. Connally und M. B. Leboeuf[2] für die *quantitative Bestimmung von radioaktiven Isotopen* herangezogen. Die Methode beruht auf der wahlweisen Auszählung der β- und γ-Aktivität des Präparates mit einem geeigneten Scintillationszähler und Aufnahme des Impulsenergiespektrums in einem Impulsanalysator. Die erhaltenen Energiespektren zeigen beim Auftragen der Impulszahlen je Scintillatorspaltbreite gegen die Impulsenergie Verteilungsmaxima, deren Lage im Gesamtspektrum für die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 454–457 (1953). Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1095—1100 (1953). Hanford Works, General Electric Co., Richland, Wash. (USA).

einzelnen Aktivitäten charakteristisch ist. Durch Vermessung der Flächen unter diesen Verteilungskurven läßt sich nach Anbringung der üblichen Korrekturen quantitativ die Menge des jeweils betrachteten Isotops ermitteln. Liegen mehrere Isotope nebeneinander vor, dann sind sie einzeln erfaßbar, wenn ihre jeweiligen Impulsverteilungen gegeneinander aufgelöst oder auflösbar sind. Die Arbeitsweise des benutzten Scintillationsspektrometers und ein Blockschaltdiagramm der Verstärkeranordnung werden angegeben, die notwendigen Korrekturen für COMPTON-Effekt, Untergrund und Geometrie diskutiert. Die Konstruktion der Zählaggregate wird beschrieben; der γ-Zähler besteht aus einem 5,1 cm dicken NaJ(Tl)Kristall, optisch gekoppelt mit einem 5819-Photomultiplier. Für die β-Messung wird dieser Kristall durch einen Anthracenkristall ersetzt. Zur Eichung wird für den γ-Zähler die 0,663 MeV-γ-Strahlung von ^{137}Cs benutzt, für den β-Zähler die β-Strahlung von ^{204}Tl (E_{max} = 0,78 MeV) verwendet. Als Präparatenträger dienen Al-Folien.

Die Methode wird mit Hilfe von Standardpräparaten mit bekannten Zerfallsschemata geprüft; dabei werden benutzt: ^{131}J (0,364 MeV), ^{198}Au (0,400 MeV), ^{106}Ru, Rh (0,513 MeV) und ^{95}Nb (0,771 MeV). Eine Arbeitsvorschrift für die Auswertung der Spektren wird gegeben. F. WEIGEL.

Radiochemische Analyse. *Eine Bestimmungsmethode für Kupferspuren in Celluloseestern* durch Aktivierungsanalyse beschreiben J. POURADIER, A. M. VENET und H. CHATEAU[1] und geben die folgende Arbeitsvorschrift: Die zu analysierenden Celluloseesterproben werden auf ein geeignetes Gestell aufgehängt und 2—3 Tage mit Meilerneutronen bei bekanntem Neutronenfluß bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlung werden die Proben so rasch als möglich ins Laboratorium übergeführt und ohne Flamme in einem Tiegel verascht. (Ein benutzter Tiegel darf wegen der Gefahr radioaktiver Verseuchung erst nach Ablauf einer Woche wieder benutzt werden.) Die Ascherückstände werden mehrere Male mit heißer, konz. Salpetersäure behandelt und nach Abkühlung und Verdünnen vom Ungelösten abfiltriert. Dem Filtrat werden nach und nach 5 ml $CuSO_4$-Lösung (mit genau 8 g Cu l), 5 ml 0,2 m $AgNO_3$-Lösung, 0,1 g $Hg(NO_3)_2$ und 7 ml 0,2 m KBr-Lösung zugefügt. Zur Zusammenballung der Fällung wird kurz aufgekocht, abfiltriert und das AgBr mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Neutralisation der Lösung mit konz. Lauge wird ein Überschuß von Na_2S zugegeben. HgS geht in Lösung. Kupfersulfid scheidet sich ab. Es wird zur Reinigung in konz. kochender Salzsäure gelöst und aus der verdünnten Lösung mit einem H_2S-Strom erneut gefällt. Man löst den Niederschlag in konz., heißer Salpetersäure und fällt das Kupfer aus dieser Lösung in üblicher Weise mit Salicylaldoxim. Nach dem Trocknen wird der Cu-Salicylaldoximniederschlag in ein Papierbeutelchen von 1,5 × 1,5 cm² Fläche gefüllt und die β-Aktivität ausgezählt. Auf die gleiche Art werden Proben mit bekannten Kupfermengen behandelt und daraus wird der Kupfergehalt entnommen. Um sicherzustellen, daß die gemessene Aktivität nur von Kupfer und nicht von anderen Radioelementen herrührt, verfolgt man die Änderung der Aktivität als Funktion der Zeit. Man kann mit der Methode leicht 0,1 μg Cu bestimmen; die Resultate sind bei Anwendung von 5—12 μg Cu/100 ml auf weniger als 1 μg reproduzierbar.

Eine Methode zur Erfassung sehr kleiner Thalliummengen, wie sie etwa zur Aktivierung von Scintillationszählerkristallen benutzt werden, beschreiben C. J. DELBECQ, L. E. GLENDENIN und P. H. YUSTER[2]. Die Methode beruht auf der Aktivierung der Tl-Spuren im Meiler, anschließende Abtrennung mit bekannter Trägermenge und Bestimmung der Aktivität. — *Arbeitsvorschrift.* Durch Verdünnung einer Urlösung hergestellte Tl-Lösungen bekannten Gehaltes werden in

[1] Chim. analytique **35**, 125—128 (1953). Lab. de Recherches Kodak Pathé.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 350—351 (1953). Argonne National Lab., Chicago, Ill.

Mengen von 10 μl in Bohrlöcher einpipettiert, die in etwa 1 g schwere NaJ-Einkristalle eingebohrt sind. Die Kristalle werden sodann zusammen mit den Kristallen, deren Tl-Gehalt zu bestimmen ist und mit Tl-freien NaJ-Kristallen in Al-Folie gewickelt und 3 Tage im Meiler bestrahlt. Nach einigen Tagen Abklingzeit wird das Thallium wie folgt abgetrennt: Man löst jedes einzelne Präparat in 10 ml n Schwefelsäure, fügt 2 ml standardisierte Tl_2SO_4-Lösung mit 10 mg Tl ml zu und digeriert die aufgetretene TlJ-Fällung unter Durchleiten von SO_2 einige Minuten auf dem Dampfbade. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, einmal mit n Schwefelsäure gewaschen und dann durch vorsichtiges Erwärmen mit 10 ml 4 n Salzsäure + 6 Tropfen Perhydrol gelöst. Das so zu Tl^{3+} oxydierte Thallium wird mit 10 ml Äthyläther, der mit 4 n Salzsäure gesättigt ist, ausgeschüttelt. Die ätherische Tl^{3+}-Lösung wird 3mal mit je 10 ml 4 n Salzsäure (ätthergesättigt) gewaschen, dann mit 10 ml n Schwefelsäure gemischt und der Äther auf dem Dampfbad abgedampft. Nach Reduktion mit SO_2 fällt man durch einen geringen KJ-Überschuß als TlJ, filtriert auf einem gewogenen Filter, wäscht mit n Schwefelsäure, Äthanol und Äther, trocknet 10 min bei 110° C und wägt zur Bestimmung der chemischen Ausbeute. Anschließend bringt man die so gewonnenen Präparate auf Pappkartons, bedeckt mit Chlorkautschukfolie („rubber hydrochloride") und bestimmt die β-Aktivität des nach ^{203}Tl (n,γ) ^{204}Tl gebildeten 3-Jahre-^{204}Tl unter dem Endfensterzähler. 1 μg inaktives Thallium liefert bei dreitägiger Bestrahlung mit einem Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{12}$ Neutronen je Sekunde und Quadratzentimeter eine ^{204}Tl-Aktivität von rund 670 Impulsen je Minute. Die Empfindlichkeit unter den gegebenen Bedingungen beträgt etwa 0,1 μg Tl, da der Zähluntergrund mit etwa 20 Impulsen je Minute anzusetzen ist. Aus diesen Daten bzw. einer mit bekannten Tl-Mengen aufgestellten Eichkurve läßt sich die unbekannte Tl-Menge bis hinunter zu 1 μg mit einer Genauigkeit von rund 5% bestimmen.

Die Verwendung einer schwachen Ra-Be-Neutronenquelle für die *Aktivierungsanalyse von Rh, Ag und In* beschreiben W. W. Meinke und R. E. Anderson[1]. Die benutzte Quelle besteht aus einem Gemisch von 25 mg Ra mit 250 mg Be in einem kleinen Monelmetallzylinder, der sich in der Achse eines großen Paraffinzylinders befindet. Die Untersuchungssubstanz wird im Achatmörser fein gepulvert, in Präparatenträger aus Polystyrol von 32 mm Durchmesser und 4 mm Dicke mit einer Vertiefung von 26 mm Durchmesser und 1,5 mm Tiefe zur Aufnahme der Substanz eingepreßt und gewogen. Die Vertiefung faßt etwa 1 g Untersuchungsmaterial. Die Substanz wird mit einer Polystyrolfolie bedeckt und das so vorbereitete Präparat in eine Bestrahlungskammer eingebracht, die in 2,5 cm Abstand von der Neutronenquelle in den Paraffinblock eingeschnitten ist. In dem verwendeten Paraffinblock sind 4 derartige Kammern vorgesehen, der ganze Block ist aus Sicherheitsgründen von einer 2,5 cm dicken Pb-Hülle umgeben. Nach geeigneter Bestrahlungsdauer, die sich aus der Lebensdauer der zu fassenden Radioisotope ergibt, werden die aktivierten Präparate entweder in einen GM-Zähler mit 2% Isobutan + He-Füllung eingeschleust, oder unter einem Endfensterzähler ausgezählt, wobei die Aktivität bis zum Auftreten des Untergrundpegels gemessen wird. Von den oben genannten Elementen wird das Verhalten der folgenden Isotope und ihre Eignung für die Methode geprüft: 44 sec — ^{104}Rh, 4,4 min — ^{104m}Rh, 24,5 sec — ^{110}Ag, 2,33 min — ^{108}Ag, 13 sec — ^{116}In und 54,3 min ^{116m}In. Den Gehalt einer unbekannten Probe ermittelt man zweckmäßig durch Vergleich mit einer Standardprobe bekannten Gehaltes, wobei gilt:

$$\frac{\text{Gewicht des gesuchten Elementes in Analysenprobe}}{\text{Gewicht des gesuchten Elementes im Standard}} = \frac{\text{Aktivität im Standard}}{\text{Aktivität in der Probe}}$$

[1] Analyt. Chemistry **25**, 778—783 (1953). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

Die möglichen Störungen der Methode werden mitgeteilt. An Hand eines σ-$T^1/_2$-Diagramms wird gezeigt, daß nur Rh, Ir, In, Ag und Dy nach der beschriebenen Methode erfaßt werden; die möglicherweise auftretenden Konversionselektronen von ^{192m}Ir und ^{105m}Dy lassen sich durch einen geeigneten Al-Absorber unterdrücken. Eichkurven werden aufgestellt und die Fehler der Bestimmung abgeschätzt. Sie betragen bei 1% Rh etwa 4,8%, bei 1% Ag 6,7% und bei 1% In 3,6%. Auf eine mögliche Anwendung der beschriebenen Gesichtspunkte für γ-Strahler wird hingewiesen.

Die Bestimmung der Oxyde von Tantal, Niob und Titan einzeln und in Gemischen durch Verdünnungs- und Aktivierungsanalyse beschreiben J. Beydon und C. Fisher[1]. Benutzt werden zwei Methoden (I und II). — I. Das zu untersuchende Oxydgemisch wird in eine Al-Kapsel eingeschlossen und zusammen mit einem Vergleichspräparat (reinem Ta_2O_5) im Meiler unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Nb und Ti haben im Vergleich zu Ta einen kleinen Neutronenabsorptionsquerschnitt und liefern nur kurzlebige Isotope; wird daher 24 Std nach Beendigung der Meilerbestrahlung die Aktivität des 117-Jahre ^{182}Ta gemessen, so läßt sich daraus bei Vergleich mit dem Eichpräparat der Ta-Gehalt der Analysenprobe bestimmen. Das Ti wird colorimetrisch bestimmt, Nb ergibt sich aus der Differenz. Bei einem Ta-Gehalt von 1—5% Ta_2O_5 läßt sich das Ta auf $\pm$ 10% genau bestimmen. — II. Die zu bestimmenden Oxyde werden mit der 10—15fachen Menge $KHSO_4$ aufgeschlossen, die Schmelze wird in einer 4%igen Ammoniumoxalatlösung aufgenommen und mit 1 ml ^{95}Nb-Lösung bekannter spezif. Aktivität (vorliegend als Oxalatokomplex, 0,5 mg Nb/ml, 3000 Impulse/min/ml) versetzt. Für einen Gehalt von 100 bis 200 mg Erdsäureoxyde wird die Lösung auf ein Volumen von 250 ml gebracht, mit 8 g $(NH_4)_2C_2O_4$ und 10 g NH_4Cl versetzt und mit H_2SO_4 auf $p_H = 3.8$ eingestellt. Gefällt wird in der Wärme mit 30 ml frisch bereiteter 2%iger Tanninlösung je 100 mg Oxyd. Man kocht 2 min auf, läßt $1^1/_2$ Std stehen, filtriert, wäscht mit 2%iger NH_4Cl-Lösung bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion, glüht bei 900° C und wägt. Das Filtrat wird auf das Anfangsvolumen konzentriert, auf $p_H = 6$ eingestellt und mit 60 ml Tanninlösung zur Fällung des Niobs versetzt. Die Fällung wird wie beschrieben behandelt und ausgewogen. In einem Teil der gefällten und gewogenen Oxyde wird nach nochmaligem Aufschluß das Titan colorimetrisch bestimmt. Im Rest der Oxyde wird die ^{95}Nb-Aktivität bestimmt. Berechnung der Ergebnisse: Sind x und y die wahren Gewichte von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 in dem Gemisch, p bzw. p' die nach Abzug des TiO_2-gehaltes bestimmten Gewichte der beiden Fällungen und n bzw. n' die gemessenen Aktivitäten, so ist $\frac{n'}{n+n'} - a$ die mit Ta_2O_5 ausgefallene Menge Nb_2O_5. Nimmt man weiter an, daß 1% des Ta_2O_5 mit dem Nb gehen, so gilt: $p = 0{,}99\,x + a\,y$; $p' = 0{,}01\,x + (1-a)\,y$ und $y = \frac{p' - 0{,}01\,(p+p')}{0{,}99 - a}$; $x = (p+p') - y$. Die nach dem Verfahren II an bekannten Oxydgemischen erhaltenen Ta_2O_5-Werte zeigen Fehler von —0,6 bis + 4%, die Nb_2O_5-Werte weichen um —2,0 bis —0,25% vom wahren Wert ab.

Ein radiochemisches Bestimmungsverfahren für geringe Chlorverunreinigungen in ZnS-Phosphoren beschreiben Marguerite Bancie-Grillot und E. Grillot[2]. N Gramm des zu untersuchenden Materials werden eine Nacht über im stärksten Neutronenfluß eines Meilers bestrahlt, wobei ^{38}Cl durch ^{37}Cl(n,γ) gebildet wird. 2 g

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 538—545 (1953). Commiss. à l'énergie atomique, Gif-sur-Yvette (Frankreich).

[2] C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 171—173 (1953).

der bestrahlten Präparate werden in einem Gemisch von 5 ml H_2O, 1,5 ml Salpetersäure und 2 ml Schwefelsäure gelöst und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Filtrat und Waschwässer versetzt man mit 2 mg NaCl als Träger, fällt mit 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, filtriert, wäscht sorgfältig aus, löst den Niederschlag in Ammoniak, fällt mit Salpetersäure und wiederholt diese Behandlung bei Gegenwart eines $AgNO_3$-Überschusses 3mal. Durch dieses Verfahren werden vom AgCl occludierte (ebenfalls radioaktive) Zn-Spuren beseitigt. Das so erhaltene AgCl-Präparat wird mit einem unter den gleichen Bedingungen bestrahlten und auf die gleiche Art abgetrennten Eichpräparat verglichen, sodann aus der gemessenen ^{38}Cl-Aktivität der Cl-Gehalt des ZnS-Phosphors errechnet. Bei Bestrahlung in einem Meiler von 5 kW Nutzleistung können 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-6}$ g Cl je Gramm ZnS mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden.

J. J. Pinajian, J. E. Christian und W. E. Wright[1] geben einen *historischen Überblick über die Methode der Isotopenverdünnungsanalyse* und eine Zusammenstellung der Literatur (78 Literaturzitate).

Eine Bestimmungsmethode für Germanium mit Hilfe der radiochemischen Verdünnungsanalyse und ihre Anwendung auf Zinkblende, Konzentrate und Kohlenaschen beschreiben L. K. Bradacs, Inge-Maria Ladenbaum und F. Hecht[2]. Die Methode beruht darauf, daß der Analysensubstanz eine bekannte Menge einer Lösung von 11,4-Tage ^{71}Ge bekannter spezif. Aktivität zugesetzt wird und anschließend das Ge nach einem Analysengang abgetrennt wird, der sich in seinen wesentlichen Zügen auf bekannte Literaturmethoden (I. P. Alimarin, B. N. Iwanow-Emin, O. A. Medwedewa und Tsch. Ja. Janowskaja[3]; W. Geilmann und K. Brünger[4]) stützt und die folgenden Schritte umfaßt: 1. Aufschluß der Probe mit Na_2O_2; 2. Fällung von GeS_2 aus schwefelsaurer Lösung nach Zusatz von ^{71}Ge-Lösung bekannter spez. Aktivität; Lösen des GeS_2 in Natronlauge für die Destillation; 3. Destillation von $GeCl_4$ im Cl_2-Strom; 4. Fällung von GeS_2 aus dem salzsauren Destillat; 5. Lösen des Ge nach vorhergegangener Überführung des GeS_2 in GeO_2; 6. Fällung von Ge aus dieser Lösung als Germanododekamolybdänsaures 8-Oxychinolin (I) nach dem Verfahren von F. Hecht und G. Bartelmus[5]; 7. Wägung des Niederschlages; 8. Bestimmung seiner spezif. Aktivität. — Der Analysengang wird in allen Einzelheiten beschrieben. Aus den nach (7) und (8) gewonnenen Daten läßt sich durch Vergleich mit der spezif. Aktivität des anfangs eingesetzten ^{71}Ge-Präparates der Ge-Gehalt der Analysensubstanz ermitteln, wobei wegen der weichen Strahlung von ^{71}Ge die Selbstabsorption des Endpräparates zu berücksichtigen ist. Die Zählung der Aktivität erfolgt dabei in einem Endfensterzähler bei einem Präparatenabstand von 7,5 mm. Die Werte werden in der bei der Verdünnungsanalyse üblichen Weise berechnet, die ausführlich erläutert wird. Die Überprüfung des Analysenganges mit aktivem Ge zeigt, daß der Schritt (5) bei Verwendung von H_2O oder 4 n Salzsäure nicht völlig quantitativ erfolgt; eine fast völlige Lösung erfolgt bei Verwendung von etwa 1 ml konz., SiO_2-freiem Ammoniak, wenn die GeO_2-Menge in der Gegend von 0,1—0,5 mg liegt. Die radioaktive Indizierung gestattet eine Bestimmung des ungelösten GeO_2-Anteils und damit des Gesamt-GeO_2-

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 301—304 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 229—243. Uinv. Wien.

[3] Zawodskaja Laborat. (Betriebslab.) **9**, 270 (1940).

[4] Biochem. Z. **275**, 375 (1935); Z. anorg. allg. Chem. **196**, 312 (1931); vgl. diese Z. **93**, 152 (1933).

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 466 (1950); vgl. diese Z. **135**, 423 (1952).

Gehaltes der Analysensubstanz. Die Anwendung der Methode auf ein Zinkblendekonzentrat und eine Kohlenasche wird mitgeteilt. Im ersten Fall wird als Mittel von 4 Bestimmungen ein Ge-Gehalt von 0,054% (spektroskop. Wert 0,05%) gefunden.

Die Gesichtspunkte für einen möglichst wirksamen *Nachweis radioaktiver Verunreinigungen in Wasser* werden von A. S. Goldin, J. S. Nader und L. R. Setter[1] zusammengestellt. Außer einer unteren Nachweisgrenze, die sich durch den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfalls ergibt, spielen die folgenden Faktoren eine Rolle für die Nachweisempfindlichkeit: Der Zähluntergrund, der Wirkungsgrad des Strahlungsnachweises (Geometriefaktor, Absorption, Rückstreuung, Luftabsorption und Eigenstreuung), sowie die Präparatengröße. Die Ansprechwahrscheinlichkeiten liegen für einen Proportionalzähler mit eingeschleustem Präparat, bei 60—75% für β-Aktivität und 51% für α-Aktivität, für einen Endfensterzähler bei 1—15% (β) bzw. 15% (α), wie mit einem Ra(D + E + F)-α- und einem ^{32}P β-Standard nachgewiesen wird. Die idealen Präparatedimensionen liegen bei einer möglichst großen Substanzmenge, die in möglichst dünner Schicht über nicht zu große Flächen verteilt ist. Unter diesen Gesichtspunkten führen die Verf. ihre Aktivitätsbestimmungen in der Weise aus, daß 200 ml des zu untersuchenden Wassers bei 70—80° C direkt auf die Zählfolie verdampft werden. Die Aktivität von suspendierten Teilchen wird durch Filtration von 500 ml zu untersuchenden Wassers durch Membranfilter, Trocknen der Filter und Auszählen bestimmt. Der minimal nachweisbare Aktivitätspegel in $\mu\mu$C, als Funktion des Nachweiswirkungsgrades in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen, ist eine Gerade, deren Lage von einem Untergrundparameter bestimmt wird. Zwei auf diese Weise konstruierte Diagramme werden angegeben. Bei 32 min Zähldauer in einem Proportionalzähler mit Präparateinschleusung werden die statistischen unteren Nachweisgrenzen zu 1,5 $\mu\mu$C (α) bzw. 11 $\mu\mu$C (β) je Liter Wasser gefunden, verglichen mit einer maximalen Toleranzdosis von 100 $\mu\mu$C/l.

Eine einfache und schnell ausführbare Methode zur *Bestimmung von Thoron* (^{220}*Rn*) *in Mineralwässern* mit Hilfe des bekannten Fontanoskops beschreiben P. K. Kuroda und Y. Yokoyama[2]. — *Arbeitsvorschrift.* Das Fontanoskop (im wesentlichen eine Ionisationskammer mit aufgesetztem Elektroskop mit Ablesemikroskop, die mit einer seitlichen Einspritzöffnung versehen ist) wird in der Nähe der Quellenmündung aufgestellt und der Untergrund gemessen. Dann wird der Zeiger des Instruments in die Nähe des Nullstrichs im Mikroskopfeld gebracht und eine frische Wasserprobe mit der Injektionsspritze so rasch als möglich in die Ionisationskammer injiziert. Die Zeit der Probenahme und die Injektionszeit sind genau zu registrieren, die Gesamtzeit für Probenahme und Injektion sollte etwa 1 min betragen. Sofort nach der Injektion wird gemessen und der Zerfall des Thorons über 5—6 min verfolgt; dann steigt die Aktivität wieder an infolge Bildung von Rn-Zerfallsprodukten. Dieser Anstieg gestattet eine Bestimmung des ^{222}Rn-Gehaltes, aus dem der ^{220}Tn-Gehalt zu berechnen ist. Die Empfindlichkeitskonstante der verwendeten Fontanoskope sind an Hand bekannter Standards zu bestimmen; sie liegen in der Größenordnung $0{,}1—0{,}2 \cdot 10^{-9}$ Curie Rn Skalenteil min. Da der Untergrund gewöhnlich $< 0{,}1$ Skalenteil/min beträgt, lassen sich Rn-Mengen bis hinunter zu 10^{-10} Curie/l auf wenige Prozent genau bestimmen, die untere Grenze liegt bei etwa 10^{-11} Curie/l. Die Methode wird an amerikanischen und japanischen Mineralquellen erprobt, die Ergebnisse mitgeteilt und mit denjenigen verglichen,

[1] J. Amer. Water Works Assoc. **45**, 73—80 (1953). U. S. Public. Health Service, Cincinnati, Ohio.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 832—835 (1953). Univ. of Arkansas (USA) und Univ. Tokyo (Japan).

die nach der Methode der induzierten Aktivität (Abscheidung aktiver Teilchen an aufgeladenem Cu-Draht) erhalten wurden. Die nach letzterer Methode gewonnenen Werte für das Verhältnis ^{220}Rn ^{222}Rn liegen tiefer als die nach der Fontanoskopmethode gewonnenen; sie stimmen mit letzteren nur überein, wenn diese in größerer Entfernung von der Quellenmündung gemacht wurden. Dies beweist die Notwendigkeit, die Probenahme und Messung möglichst kurz aufeinander folgen zu lassen, da sonst größere Verluste an Rn (bzw. Tn) auftreten können, die Fehler bis zu 10—20% zur Folge haben können.

Eine schnell ausführbare Bestimmungsmethode für Radium in Rückständen, beruhend auf der Aufschließbarkeit von Erdalkalisulfaten durch kondensierte Phosphorsäuren beschreiben C. A. Wamser, E. Bernsohn, R. A. Keeler und J. Onacki[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Bis zu 0,5 g der Untersuchungssubstanz werden in einem 30 ml-Pt-Tiegel mit 10 ml 85%iger Phosphorsäure und 3—5 ml 48%iger Flußsäure langsam erwärmt, so daß der Tiegelinhalt in schwachem Sieden gehalten wird. Wenn SiO_2 und die Hauptmenge HF verflüchtigt sind, wird das Aufschlußgemisch langsam erhitzt und 15—30 min auf Dunkelrotglut gehalten. Die klare, viskose, rauchende Schmelze erstarrt nach dem Abkühlen glasig. Die abgekühlte Schmelze wird in etwa 50 ml Wasser gelöst und soweit verdünnt, daß 1 ml etwa 10^{-10} bis 10^{-8} g Ra enthält. Ein aliquoter Teil (1 ml) dieser Lösung wird in ein 15 ml-Zentrifugenglas mit Gradeinteilung übergeführt, mit ungefähr 0,05 ml 1,5 n $BaCl_2$-Lösung (entsprechend etwa 10 mg Ba) versetzt (im Falle der Anwesenheit größerer Ba-Mengen mit entsprechend weniger) und 7 ml kaltes (0° C) HCl-Äthergemisch (6:1) zugegeben, das Gemisch gerührt und die ausgefallenen (Ra, Ba)-Chloride weiter behandelt, wie von Ames, Sedlet, Anderson und Kohlman[2] beschrieben: Zu diesem Zweck wird die Fällung 2mal in 1 ml eiskaltem HCl-Äthergemisch suspendiert, abzentrifugiert, in 0,5 ml n Salpetersäure gelöst und auf einen gereinigten Pyrexpräparatenträger von 4 cm Durchmesser und 2 mm Dicke (Rand mit Zaponlackring abgegrenzt) gegeben. Zur vollständigen Überführung wird mehrmals mit n Salpetersäure nachgespült und unter der Infrarotlampe zum Vertreiben von Rn 2—3 min bis zur Blasenbildung erhitzt. Nach Zusatz von 5 Tropfen Schwefelsäure wird zur Trockne gedampft, der Schwefelsäureüberschuß abgeraucht, alsdann innerhalb von 20 min in der Parallelplattenionisationskammer die Radioaktivität gemessen. Die Empfindlichkeit wird zu 10^{-12} g Ra angegeben, die Genauigkeit beträgt 3—10%. U, Pa, Th, Po und Bi werden bei der Abtrennung des Ra zu weniger als 0,05% mitgeführt. — Die Pt-Geräte werden von der Phosphatschmelze nicht angegriffen. Die Methode wird mit Hilfe einer Ra-Testlösung und an Rückständen mit auf andere Art bereits bestimmtem, bekanntem Ra-Gehalt belegt.

Ein Überblick über radiometrische Uran- und Thoriumbestimmungsmethoden wird von G. G. Eichholz, J. W. Hilborn und C. McMahon[3] gegeben. Eine ausführliche Beschreibung der sogenannten Gleichgewichtsmethode[4] wird gegeben. Die Methode beruht auf der Bestimmung des in den Untersuchungssubstanzen vorhandenen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 827—828 (1953). Vitro Corp. of America, Jersey City, N. J. (USA.).

[2] Ames, D. P., J. Sedlet, H. H. Anderson und T. P. Kohlman, National Nuclear Energy Series, Plutonium Project Record (NNES-PPR) Vol. 14 B, Part. II, S. 1700 (1949). Mac Graw Hill Book Co., New York.

[3] Canad. J. Physics **31**, 613—628 (1953). Deptm. Mines, Technic. Surveys, Ottawa (Canada).

[4] C. M. Lapointe und D. Williamson, Mines Branch Topical Report TR 101/52, Ottawa 1952; ferner von J. Thommeret, J. Physique Radium **10**, 249 (1949).

radioaktiven Gleichgewichts durch gleichzeitige Bestimmung der β- und γ-Aktivität der U-Ra bzw. Th-Folgeprodukte sowie Berechnung des U- bzw. Th-Gehaltes aus einer an geeigneten Mineralien und gealterten Salzen erhaltenen Eichkurve. Die theoretischen Grundlagen der Methode werden angegeben. Ist U der Urangehalt in Prozenten U_3O_8 je g Erz, so gilt: a) bei im radioaktiven Gleichgewicht befindlichem thoriumfreien Erz: $U = K_\beta C_\beta = K_\gamma C_\gamma$. — b) In einem Th-haltigen, im Gleichgewicht befindlichen U-Präparat: $U = U''_\beta (1 + b) - U''_\gamma b$. — c) In einem nicht im Gleichgewicht befindlichen thoriumfreien oder thoriumhaltigen Präparat: $U = U'_\beta (1 + a) - U'_\gamma a$. — Dabei sind U'_β, U''_β, U'_γ und U''_γ die scheinbaren U-Äquivalente, die sich aus der β- bzw. γ-Messung für den jeweils betrachteten Fall ergeben. K_β und K_γ sind Eichkonstanten, C_β und C_γ die gemessenen β- und γ-Impulszahlen in Teilchen je Zeiteinheit. $a = 1{,}30$; $b = 1{,}29$. — Eine für die Methode geeignete Zählanordnung, bestehend aus einem NaJ(Tl)-Scintillator mit 5819-Photomultiplier als γ-Detektor und einem halogengefüllten GM-Zähler zum Nachweis der β-Teilchen, beide in gemeinsamem Gehäuse, wird eingehend beschrieben, die Brauchbarkeit der Methode an einer Reihe von Erz- und Salzproben belegt. Bis hinunter zu Gehalten von 0,002% U_3O_8 läßt sich eine Genauigkeit von 2—3% erreichen.

P. C. van Erkelens[1] gibt eine *Methode zur Bestimmung geringer Metallspuren* an, die auf der Markierung der in Chromatogrammen gewonnenen Spuren mit radioaktivem H_2S beruht. Im einzelnen wird wie folgt verfahren: Die mit geeigneten Lösungsmitteln entwickelten Chromatogramme werden getrocknet, $^1/_2$ Std mit NH_3 bedämpft und dann in eine Glasglocke eingehängt, die mit einer Vakuumleitung und einer Zuführung für reinen Stickstoff versehen ist. Im Innern der Glasglocke befinden sich Gefäße zur Aufnahme von 2 ml konz. Ammoniak, 0,2 ml Hydrazinhydrat und 3 mg radioaktivem $Zn^{35}S$. Die Glasglocke wird evakuiert und 3—4mal mit N_2 durchgespült. Dann entwickelt man unter dauerndem Durchleiten von N_2 durch Zugabe von 0,2 ml Schwefelsäure und 0,2 ml Wasser zum ZnS Schwefelwasserstoff und läßt ihn 10 min im Dunkeln auf die Chromatogramme einwirken. Für 100 μg Metall genügen die angegebenen Reagensmengen. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird dann unter Durchspülen mit N_2 in Zinkacetatlösung abgefangen. Die Anwendung des Verfahrens auf die Bestimmung von Schwermetallspuren in biologischem Material wird diskutiert. Die einzelnen für die Entwicklung der Chromatogramme benutzten Lösungsmittel werden mitgeteilt. Erfaßt werden die folgenden Metalle: Mo, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Tl, Hg, Sn.

Eine radiochemische Methode für die Bestimmung von Thyroxinmengen in der Größenordnung 0,1—10 μg wird von F. C. Larson, D. M. Coulson und E. C. Albright[2] mitgeteilt. Die Methode beruht auf der Ausnutzung des Verteilungsgleichgewichtes $^{131}J + R^{127}J_4 \rightleftharpoons {}^{127}J + R^{131}J^{127}J_3$ (R = Thyroxinrest), das unter streng eingehaltenen Bedingungen eine quantitative Thyroxinbestimmung ermöglicht. Nach ausführlicher Beschreibung der ausgeführten Beleganalysen wird folgende Arbeitsvorschrift gegeben: Lösungen mit bekanntem Thyroxingehalt (0,1 bis 1,0 μg) in 1 ml Wasser werden in Glasröhrchen mit Schliffstopfen einpipettiert. Durch Zugabe von 0,5 ml 0,25 m Acetat-Essigsäurepufferlösung bringt man auf p_H 4,6, fügt 0,5 ml einer Lösung von stabilem Jod hinzu und erwärmt im Wasserbad auf 65° C. Hierauf gibt man 50 μC ^{131}J in einem Volumen von $\sim$ 0,5 ml zu und trennt nach 8stündiger Inkubationsperiode das Thyroxin wie folgt ab. Nach Unterbrechung des Austausches durch Eintauchen in Eiswasser wird zu jedem

[1] Nature (London) **172**, 357—358 (1953). Res. Inst. Animal Husbandry, T.N.O., Utrecht (Holland).

[2] J. biol. Chemistry **196**, 45—50 (1952). Univ. Madison, Wisc. (USA).

Präparat ein gleiches Volumen Extraktionslösung (s. u.) gegeben, kurz geschüttelt, 7 ml n-Butanol zugefügt, 10 sec kräftig geschüttelt und zur schnelleren Phasentrennung einige Sekunden zentrifugiert. Man überträgt 5 ml der Butanolschicht, ohne mit der Pipettenspitze die wäßrige Phase zu berühren, in ein frisches Zentrifugenglas, gibt 5 ml mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnter Extraktionslösung zu, schüttelt, zentrifugiert und überführt 2 ml der leichteren Phase in ein drittes Zentrifugenglas, das 5 ml 1:1 verdünnter Extraktionslösung enthält. Man schüttelt abermals 10 min, zentrifugiert, bringt aliquote Teile von 50 μl auf vorbereitete Papierpräparatenträger (0,8 mm dicke Löschpapierstücke von 1 cm² Fläche), trocknet und zählt mit Glockenzähler. Unbekannte Proben werden in gleicher Weise behandelt. Der Gehalt wird aus der nach obigem Verfahren ermittelten Eichkurve bestimmt.

Reagenslösungen. n-Butylalkohol, p.a. wird vor Gebrauch mit einigen Kristallen NaJ versetzt. *Extraktionslösung.* Man löst 160 g NaOH, 50 g Na_2CO_3 und 10 g NaJ in Wasser und füllt auf 500 ml auf. *Stabile J-Lösung.* Im Eisschrank aufbewahrte wäßrige Lösung mit 100 μg J^- und 1 μg J_2, die zum Gebrauch auf einen Gehalt von etwa 0,2 μg/ml Gesamtjod verdünnt wird. *^{131}J-Lösung.* Zur Entfernung einer butanollöslichen, störenden Aktivität wird zu 5 ml der 10 μC enthaltenden ^{131}J-Ausgangslösung 1 ml 5 n NaOH-Lösung gegeben, 2mal mit je 10 ml Butanol und 2mal mit je 10 ml Äther extrahiert. Der in der Lösung verbliebene Äther wird durch Kochen entfernt, dann wird auf 50 ml verdünnt. *Thyroxinlösung.* 2 mg reines kristallines Thyroxin werden im 100 ml-Meßkolben in 1 ml n Natronlauge gelöst. Man füllt auf und bewahrt im Eisschrank im Dunkeln auf. Die Lösung ist jede Woche neu anzusetzen.

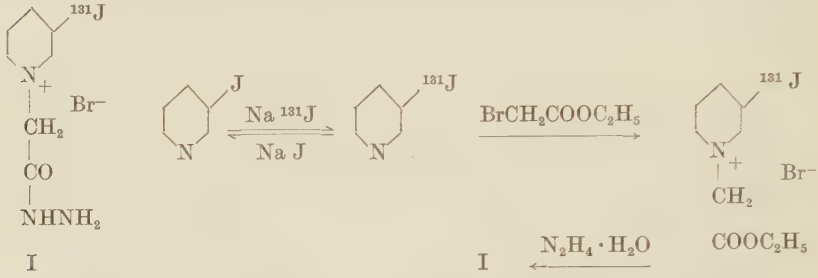
Bestimmungsmethoden für den Jodgehalt des Augenkammerwassers bei physiologischen Versuchen an Kaninchenaugen beschreiben H. Spitzy und H. Skrube[1]. Benutzt werden zwei Verfahren, ein rein chemisches (I) und ein radiochemisches (II), letzteres unter Verwendung von ^{131}J als Indicator — *Arbeitsvorschriften.* I. Man versetzt 0,1—0,3 g Kammerwasser im Spitzröhrchen mit 1,0 ml einer wäßrigen Lösung von 1 μg J (als KJ), fügt auf 0,1 g Probe 1 Tr. 13%iger K_2CO_3-Lösung zu und verdampft auf dem Heizblock vorsichtig zur Trockne. Sodann erhitzt man im Muffelofen zuerst 3 Std auf 300° C, dann 15 min auf 400° C, läßt abkühlen, löst in 0,5 ml Wasser und fügt 200 μl einer Lösung von 2,5 g Na-Acetat in 25 ml Eisessig zu. Die so erhaltene Lösung wird mit 2 Tr. Bromwasser oxydiert, mit 200 μl 20%iger Na-Acetatlösung gepuffert, der Br_2-Überschuß mit 1 Tr. Ameisensäure weggenommen, 1 min aufgekocht, 5 Tr. 0,5%ige KJ-Lösung zugesetzt und mit 0,005 n $Na_2S_2O_3$-Lösung aus der Mikrobürette titriert (Indicator: Stärkelösung). — II. 2 ml des ortsüblichen (Bad Hall, Oberösterreich) Jodsolekonzentrates (Jodgehalt 0,35 mg; Isoton) werden mit 0,5 μC ^{131}J indiziert und dem Kaninchenauge über 20 min alle 30 sec eingetropft. 7½, 15, 30, 120, 240, 480 und 960 min nach Beendigung des Eintropfens wird das Auge nach Ausspülung mit physiolog. Kochsalzlösung und Betäubung mit 0,1%iger Pantocainlösung punktiert, etwa 0,1 ml des Kammerwassers wird auf einen Hohlschliffobjektträger gebracht, auf einer Mikrowaage gewogen und abgedunstet. Die Aktivität der Abdampfrückstände wird mit einem Geiger-Müller-Glockenzähler gemessen und nach Anbringung geeigneter Korrekturen als Funktion des Zeitabstandes zwischen Eintropfen und Punktion aufgetragen. Die so erhaltene Kurve steigt zunächst steil an bis zu dem Wert bei 30 min, um dann exponentiell abzuklingen.

Methode I gestattet die Erfassung von Jodmengen bis zu 0,9 μg/ml Kammerwasser, Methode II ist wesentlich empfindlicher, liefert aber keine direkten Absolut-

[1] Biochem. Z. **324**, 60—65 (1953). Paracelsus-Institut, Chem. Abt.; Bad Hall (Ober-Österreich).

werte. Solche können jedoch durch Eichung mittels Methode I in einem geeigneten Bereich erhalten werden.

Die Reaktion von Ketosteroiden mit einem mit ^{131}J aktivierten GIRARD-*Reagens* und chromatographische Trennung der entstehenden Reaktionsprodukte beschreiben W. S. RULIFFSON, HELGA M. LANG und J. P. HUMMEL[1]. Als GIRARD-Reagens diente dabei Acethydrazid-3-^{131}Jod-Pyridiniumbromid I, das über die nachstehende Reaktionsfolge hergestellt wurde:



Das GIRARD-Reagens wird in einer Lösung von 12,5% Eisessig in aldehydfreiem, absolutem Methanol mit dem Ketosterongemisch zur Reaktion gebracht, dabei dienen als Reaktionsgefäße kleine, zugeschmolzene Ampullen, die 1 Std lang in kochendes Wasser eingehängt werden. Von der so erhaltenen Lösung wird ein aliquoter Teil von 20—200 μl auf einen etwa 2,5 cm breiten Filterpapierstreifen, 2 cm vom unteren Ende entfernt, aufgetragen und in üblicher Weise mit Butanol-Wasser (84:16) über eine Strecke von 27 cm aufsteigend chromatographiert. Die Hydrazonflecken werden dann durch Abtasten mit einem GM-Zähler mit auswechselbarer Messingblende erfaßt und mit Jodoplatinatreagens nach Z. ZAFFARONI, R. B. BURTON und E. H. KEUTMANN[2] sichtbar gemacht. Dabei liefern die Hydrazone braune Flecken, das Reagens einen blaugrauen. Zur bequemen Erfassung der Aktivität soll der primär aufgetragene aliquote Anteil eine Gesamtaktivität von 10000—40000 Impulsen/min aufweisen. Zur Erzielung annähernd vollständiger Hydrazonbildung ist ein Überschuß von ungefähr 4 Mol Reagens je Mol Keton erforderlich. Die R_f-Werte der untersuchten Ketosterone werden mit denjenigen anderer Autoren verglichen. Die Herstellung des markierten GIRARD-Reagenses wird über alle Zwischenstufen beschrieben.

Eine Nachprüfung der Genauigkeit radiometrischer ^{14}C-Bestimmungen in substituierten Benzoesäuren mit Hilfe eines Schwingzeigerelektrometers führten V. F. RAAEN und G. A. ROPP[3] durch. Im Carboxyl mit ^{14}C markierte Äthylester der untersuchten Säuren wurden mit NaOH verseift, das erhaltene Na-Salz wird mit H_2O von dem in Äther aufgenommenen restlichen Ester abgetrennt, zur Säure umgesetzt, diese aus der wäßrigen Lösung ausgeäthert und die Ätherlösung verdampft. Nach Kristallisation aus H_2O und Vakuumsublimation wurden die Säuren naß verascht und das gebildete $^{14}CO_2$-haltige CO_2 in eine Ionisationskammer übergeführt. Gemessen wurde die Ladungsgeschwindigkeit eines Kondensators. Als Eichaktivität diente diejenige einer standardisierten Uran-Ionisationskammer. Nach

[1] J. biol. Chemistry **201**, 839—846 (1953). State Univ. Iowa City, Iowa (USA).
[2] J. biol. Chemistry **177**, 109 (1949).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 174—175 (1953). Carbide & Carbon Chemicals Co., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Anbringung geeigneter Korrekturen für zeitliche Änderungen des Instruments wird aus den Mittelwerten von je 10 Bestimmungen die spez. Aktivität berechnet. Durch Zusammenfassen mehrerer Werte für die spez. Aktivität ein und derselben Säure werden die Intervalle bestimmt, innerhalb derer der gemessene Mittelwert mit 95%iger Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist. Sie liegen zwischen 0,14 und 0,54% des Mittelwertes.

Ein Verfahren zur Bestimmung von α-Aminosäuren durch Überführung in die mit ^{64}Cu radioaktiv indizierten Cu-Innerkomplexsalze und Auszählen nach voraufgegangener chromatographischen Trennung der freien Säuren beschreiben S. Blackburn und A. Robson[1]. *Ausführung.* Die Aminosäurengemische werden in der üblichen Weise chromatographisch getrennt, die Lage der Flecken wird mit Hilfe von parallellaufenden, mit Ninhydrin entwickelten Vergleichschromatogrammen lokalisiert. Die so festgelegten Aminosäureflecken werden aus dem Papier herausgeschnitten, in dünne Streifen zerteilt und über Nacht in 2 ml 0,18 m Na_2HPO_4-Lösung eingelegt. Am nächsten Morgen gibt man 2 ml der aktiven $Cu_3(PO_4)_2$-Suspension (Bereitung s. u.) zu, schüttelt 30 min, filtriert und zählt 1 ml des Filtrates in einer Polythenschale aus. Diese Zählmethode erweist sich gegenüber anderen, von den Verf. durchprobierten Verfahren (Verdünnen der Lösung und Auszählen im Flüssigkeitszähler bzw. Eindampfen auf Al-Träger von 20 mm ∅ und 2 mm Tiefe) als überlegen. Zwischen Impulszahl und Menge der betrachteten Aminosäure besteht ein linearer Zusammenhang, so daß sich mit Hilfe bekannter Mengen der reinen Aminosäuren Eichkurven aufstellen lassen. Das Verfahren wird auf die Bestimmung von *Isoleucin, Valin* und *Arginin* im Hydrolysat von *Salminsulfat* angewandt, die Eichkurven für insgesamt 11 Aminosäuren werden aufgestellt. — Die aktive Cu-Suspension wird wie folgt hergestellt: Man löst 0,5 g im Meiler bestrahlte Cu-Folie (Aktivität ungefähr 10 mC ^{64}Cu) in möglichst wenig 5 n Salpetersäure, fügt 10 ml 10 n Salzsäure zu und verdampft zur Trockne. Nach Zugabe weiterer 5 ml Salzsäure wird abermals zur Trockne gedampft und das trockene Chlorid in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. 10 ml der so bereiteten aktiven $CuCl_2$-Lösung und eine Lösung von 1,1 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in 15 ml Wasser werden gleichzeitig aus 2 Büretten unter Rührung in 150 ml Wasser einlaufen gelassen, so daß zu keinem Zeitpunkt ein größerer Überschuß von Cu^{2+}- über PO_4^{3-}-Ion vorhanden ist. Durch Zugabe von 0,1 n Natronlauge wird ein p_H-Wert von 9 eingestellt, das gefällte $Cu_3(PO_4)_2$ abzentrifugiert, mit einer 2%igen wäßrigen Lösung von $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ mit einem Gehalt von 17,5 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ im Liter gewaschen und in 200 ml dieser Lösung aufgeschlämmt. Die so erhaltene Suspension wird vor Gebrauch über Nacht zum „Altern" stehen gelassen.

Die Abtrennung trägerfreier Radioisotope auf papierchromatographischem Wege beschreibt M. Lederer[2] an 6 Beispielen. — I. *Trennung ^{22}Na – Mg.* 20 g mit Deuteronen beschossenes Mg [$^{24}_{12}Mg\,(d, \alpha)\,^{22}_{11}Na$] werden in Salzsäure gelöst, sorgfältig zur Trockne gedampft und über einer Bunsenflamme intensiv geglüht. Nach dem Abkühlen nimmt man mit H_2O auf, filtriert vom unlöslichen MgO ab, engt auf wenige ml ein und trägt aliquote Teile von etwa 0,2 ml als dünne Linie 4 cm vom Rand entfernt auf ein Whatman Nr. 1-Filterpapier auf. Entwickelt wird 10–20 Std aufsteigend mit einer Mischung von 80% Äthanol und 20% H_2O. Das Mg wandert schneller. Das trägerfreie, auf dem Papier an einer Stelle angereicherte ^{22}Na wird mit dem Zähler lokalisiert und kann mit Wasser extrahiert werden. — II. *Trennung ^{102}Rh-Ru.* Bestrahltes Ru wird mit Na_2O_2 aufgeschlossen, als RuO_4 abdestilliert und im

[1] Biochemic. J. **54**, 295—299 (1953). Wool Indust. Res. Assoc., Torridon, Headingley, Leeds (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 134—139 (1953). Institut du Radium, Paris.

Rückstand das durch (*d*, 2n) gebildete ^{102}Rh mit $Fe(OH)_3$ als Träger abgetrennt. Die Hauptmenge Fe wird durch Lösen in Salzsäure und Ausäthern entfernt. Der noch Fe und das aktive Rh enthaltende Verdampfungsrückstand dieser Lösung wird in wenigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und auf ein Filterpapier gegeben. Entwickelt wird mit einer Mischung von 20 ml Butanol und 10 ml konz. Salzsäure. Das Eisen wandert mit der Flüssigkeitsfront, Rh sammelt sich in der Gegend von $R_f = 0{,}1$ an, kann wie oben lokalisiert und durch Extraktion des Papiers mit 2 n Salzsäure angereichert werden. — III. *Trennung* ^{103}*Pd-Rh*. Eine mit Deuteronen bestrahlte Rh-Folie wird durch mehrmaliges Schmelzen mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen, aus der Lösung der Aufschlüsse werden Rh und das durch (*d*, 2n) gebildete ^{103}Pd durch Zugabe von $Ni(NO_3)_2$, Dimethylglyoxim und Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung auf 1 ml eingedampft, auf mehrere Bogen Filterpapier verteilt und jeder Bogen mit Butanol entwickelt, das vorher mit n Salzsäure geschüttelt worden ist. Pd wandert schneller als Rh und kann wie oben beschrieben abgetrennt werden. Das so erhaltene Präparat zeigte hohe radiochemische Reinheit. Der Versuch, ein größeres Präparat von Pd zu reinigen, führte jedoch nicht zu einem radioaktiv reinen Produkt. — IV. *Identifizierung von* ^{60}*Co neben* ^{55}*Fe*. Durch Meilerbestrahlung an ^{55}Fe angereichertes, aktives Fe wird mit NH_4OH gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, auf mehrere Bogen Filterpapier aufgebracht und mit Aceton Salzsäure H_2O im Verhältnis 90:5:5 eluiert. Fe wandert mit der Eluatfront, bei $R_f \sim 0{,}3$ hinterbleibt eine aktive Bande von ^{60}Co. — V. *Trennung* ^{65}*Zn-Cu*. 20 g mit Deuteronen bestrahltes Cu werden in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, in Salzsäure aufgenommen. Man kann entweder die Hauptmenge Kupfer mit H_2S abtrennen oder die Lösung direkt chromatographieren. Entwickelt wird mit Butanol n Salzsäure wie bei III. Zn wandert schneller als Cu und kann wie bei I. beschrieben abgetrennt werden. — VI. *Trennung* ^{233}*U-*^{233}*Pa*. Eine Lösung von neutronenbestrahltem Th, die nach ^{232}Th (n, γ) ^{233}Pa $\xrightarrow{\beta}$ ^{233}U gebildetes ^{233}Pa und ^{233}U enthielt, wird mit NH_4OH bei Gegenwart von Fe als Träger gefällt. Der das Th, Pa und U enthaltende $Fe(OH)_3$-Niederschlag wird in 2 n Salpetersäure gelöst und die Lösung auf wenige Tropfen eingedampft. Diese wurden auf vorne zugespitzte Papierstreifen von 4 cm Breite und 20 cm Länge aufgebracht und mit einer Mischung von 80% Äther und 20% konz. HNO_3 entwickelt. Das am schnellsten wandernde U reichert sich in den Spitzen an und kann aus diesen durch Extraktion mit wenig 4%iger HNO_3 herausgelöst werden. F. Weigel.

Die Trennung von radioaktivem Scandium (^{46}*Sc*), *Lanthan* (^{141}*La*) *und Yttrium* (^{90}*Y*) läßt sich an einer Harzkolonne aus Amberlit IR 100 H (Körnung 80—120 Maschensieb) nach R. Radhakrishna[1] in der folgenden Weise ausführen: 0,2 ml einer Lösung von Scandiumnitrat (1 mg Sc_2O_3 je ml) werden auf die 36,3 cm lange und 0,7 cm breite Säule (entsprechend 8,67 g Amberlite der Dichte 1,407) aufgebracht, es wird mit 40 ml Wasser gewaschen und dann mit 5%iger Citronensäure (p_H 2,8) mit 0,22 ml/min eluiert. Die Elution wird durch Messen der Aktivität des Eluats nach je 5 min an einem Geiger-Müller-Zähler laufend verfolgt. Mit 12,5 ml ist ein starkes Aktivitätsmaximum erreicht. Höhere Eluiergeschwindigkeiten führen zu Störungen. Enthält die Lösung außerdem Lanthannitrat (3,7 mg La_2O_3), so wird dieses erst eluiert, wenn nach Elution des Scandiums (nach einigen Stunden) der p_H-Wert der Citronensäure auf 3,2 erhöht wird. Die Aktivität des Eluats wird dann alle 30 min gemessen. In völlig gleicher Weise gelingt auch die Trennung von Scandium und Yttrium (4 mg Y_2O_3). Durch Eindampfen eines aliquoten Teils des Eluats können die Elemente einfach durch Messen der Halbwertszeit (Sc 85 d,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 8, 140—145 (1953). Institut de Radium, Paris.

La 40h und Y 62h) identifiziert werden. — Die Elution des Scandiums hängt stark von der Eluiergeschwindigkeit ab, da die Austauschgleichgewichte hysteretische Effekte aufweisen. K. Cruse.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Charakterisierung von Weinessig durch seinen Proteid-Ammoniakwert beschreibt S. N. Mitra[1] folgendes Verfahren: 5 ml der zu untersuchenden Probe werden mit 0,2 n Natronlauge neutralisiert und mit ammoniakfreiem Wasser auf 100 ml verdünnt. In einem Destillationskolben werden 20 ml dieser Verdünnung nach Zusatz von 230 ml Wasser, einer Prise Natriumcarbonat und einigen Bimsteinstückchen der Destillation unterworfen. Man destilliert 100 ml ab und gibt zu dem Rückstand der Destillation 50 ml alkalische Permanganatlösung (wie sie in der Wasseranalyse gebraucht wird), um erneut genau 100 ml abzudestillieren. In diesem zweiten Destillat wird nach Nessler das Ammoniak bestimmt[2]. Die Werte für Gesamtstickstoff und Albuminoidstickstoff liegen bei Malzweinessig und bei künstlichem Weinessig weit auseinander (z. B. wurden 11—34 p.p.m. Gesamt-N gegenüber 4 p.p.m. Albuminoid-N gefunden), so daß auf diese Art der Weinessig sehr wohl charakterisiert ist. J. Koch.

Für die serienmäßige Halbmikrobestimmung von Stickstoff in Bier empfiehlt A. J. Llacer[3] die Arbeitsweise von K. Marcali und W. Rieman[4], bei der die Destillation des Ammoniaks durch eine Titration ersetzt wird.

Arbeitsweise. 2 ml Bier werden im 100 ml-Erlenmeyer-Kolben über einem Mikrobrenner auf 0,5 ml eingeengt. Nach Zugabe von 3 ml konz. Schwefelsäure (1,84) und 300 mg Katalysatorgemisch (1 g Selen, 10 g Quecksilberoxyd, 120 g Kaliumsulfat) wird vorsichtig zum Sieden erhitzt. Gegen Ende der Entfärbung gibt man dem Reaktionsgemisch nach kurzem Abkühlen 0,5 ml 30%ige H_2O_2-Lösung zu und erhitzt noch 15—20 min weiter. Dann läßt man auf 50° C abkühlen, fügt vorsichtig 5 ml Wasser zu, spült quantitativ in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben über und gibt 1 ml Natriumbromidlösung (150 g zu 250 ml gelöst in Wasser, N-Gehalt 0,0005%) und 5 Tropfen Mischindicator (0,04 g Methylrot und 0,02 g Bromkresolgrün in 100 ml Alkohol) in das Gemisch, das dann mit 10 n Natronlauge und 0,3 n Schwefelsäure neutralisiert wird. Nach dem Abkühlen neutralisiert man sehr genau (schließlich mit 0,05 n Natronlauge bis zur Orangefärbung), versetzt mit 10 ml etwa 20%iger, gegen Phenolphthalein neutralisierter Formaldehydlösung und titriert mit 0,05 n NaOH-Lösung bis die gelbe Farbe der Lösung nach Grün umschlägt und nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung farblos wird. — Nach der Methode lassen sich im Mittel 98,5% des Stickstoffes auffinden. J. Koch.

Eine einfache Apparatur zur Trennung der Zucker von Stärke und Dextrinen durch Extraktion mit warmem Alkohol beschreiben W. A. C. Campen und H. Geerling[5]. Sie extrahieren die Substanz nacheinander mit 90%igem und dann

[1] Analyst (Lond.) **78**, 499 (1953). West Bengal Publ. Health. Lab., Calcutta (Indien).

[2] Vgl. E. W. Taylor: The Examination of Waters and Water Supplies. 6. E., S. 755. Churchill, Ltd., London 1949.

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 173—178 (1952). Direccion Nacional de Química, Rosario (Argentinien).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 709 (1946); Analyt. Chemistry **20**, 381 (1948).

[5] Chem. Weekbl. **49**, 416—417 (1953) [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht.

mit 50%igem Alkohol im strömenden Dampf, wobei zu beachten ist, daß das vom Kühler abtropfende Destillat höhere Alkoholkonzentration aufweist. Die Methode ist besonders gedacht für die Zuckertrennung in Futtermitteln, bei der die A.O.A.C.-Methode unbefriedigende Werte liefert. — Man bringt ein Filtrierpapier in einen Glasfrittentiegel 1 G 1, so daß der Boden bedeckt und das Papier an die Wand angedrückt ist. Man befeuchtet das Papier mit 90%igem Alkohol und bringt dann 2 g der zu untersuchenden Substanz darauf. In einen 500 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben gibt man 55 ml 90%igen Alkohol und einige Bimssteinchen. Den Tiegel befestigt man an einem durch den Kühler hindurchgehenden Stab (siehe Abb. 1), so daß er nach Anschließen des Kolbens sich eben über der Oberfläche befindet. Man kocht 3 Std, läßt dann abkühlen, zieht den Tiegel in die höchste Lage, fügt 45 ml Wasser zum Kolbeninhalt und extrahiert nochmals 3 Std. Im Extrakt kann man dann die Zucker bestimmen, im Rückstand Stärke und Dextrine. L. Acker.

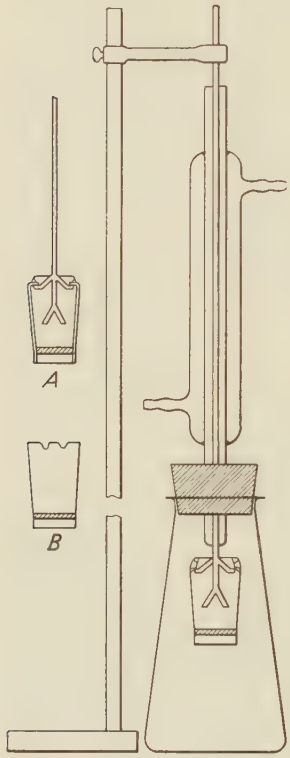


Abb. 1. Extraktionsapparat nach Campen und Geerling.

Über das Klären von Schokoladelösungen zur Zuckerbestimmung stellten H. Streuli und Marianne Stesel[1] eingehende Untersuchungen an. Es muß verlangt werden, daß das Klärmittel Nichtzucker entfernt, ohne daß dabei nennenswerte Mengen an Fremd-Ionen in die Lösung gelangen. An den Zuckern darf weder durch Adsorption noch durch chemische Einflüsse eine Veränderung stattfinden. Verf. vergleichen das Klären mit Bleiessig, neutralem Bleiacetat und Carrez-Lösung mit dem Reagens von M. Somogyi[2] und empfehlen zur Klärung von neutralen und schwach alkalischen Lösungen dessen Klärmittel, für schwach saure Lösungen aber das Carrez-Reagens. Für beide Mittel wird bewiesen, daß die Klärwirkung (innerhalb der pH-Grenzen 6—8) mit steigendem pH-Wert zunimmt. Das Somogyi-Reagens liefert einwandfrei klare Filtrate mit wenig Fremd-Ionen, ist jedoch schwerer zu handhaben als das Carrez-Reagens. Die Zuckerverluste beim Klären nach Somogyi betragen im Mittel 0,45%. (Die Saccharose wurde polarimetrisch, die Aldosen wurden in alkalischer Lösung jodometrisch bestimmt.)

Klärmittel nach Somogyi. Reagens I: 0,35 n Bariumhydroxydlösung. Reagens II: 30%ige Zinksulfatlösung (300 g Zn $SO_4 \cdot 7\ H_2O$ in Wasser zu 1 *l* gelöst). — Man stellt die Lösung II auf I ein, indem man 2 ml II mit 120 ml Wasser verdünnt und mit I titriert, bis die Rosafärbung von zugesetztem Phenolphthalein 1 min bestehen bleibt. — Dosierung: Auf 10 g Schokolade benutzt man 3 ml Reagens II und ein Zehntel mehr als die äquivalente Menge Reagens I. Die zu klärende Lösung wird

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **43**, 417—444 (1952). Lab. Lindt u. Sprüngli AG, Kilchberg (Schweiz).

[2] J. biol. Chemistry **160**, 69 (1945),

zuerst langsam und unter Umschwenken mit Reagens II und dann mit Reagens I versetzt. Als Filter werden Faltenfilter S & S 605 oder 560 empfohlen.

Die Verf. beschreiben nebenbei eine Methode zur *Alkalibestimmung in Bleiessig mit Hilfe von Komplexon III*, das durch Komplexbildung eine dem Metallgehalt der Lösung äquivalente Menge Säure in Freiheit setzt. Die Differenz zwischen der Menge der freigesetzten Säure und dem Laugeverbrauch bei Titration auf Phenolphthalein ist ein Maß für den Alkaligehalt. Der Bleigehalt der Lösung muß vorher (zweckmäßig komplexometrisch nach H. Flaschka[1]) bestimmt werden. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml der Bleilösung mit der dem Bleigehalt genau äquivalenten Menge 0,2 n Komplexonlösung (a ml), setzt 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,1 n Lauge (b ml) zur Rotfärbung. Berechnung: ml n OH$^-$/100 ml Bleiessiglösung = 10 (2a—b). J. Koch.

Bei einer kritischen Untersuchung der Bestimmungsmethoden der Zuckerarten im Honig kommt H. Hadorn[2] zu dem Ergebnis, daß die Methode von Th. von Fellenberg[3] für Saccharose und Melezitose angenähert richtige Werte liefert. Die biochemischen Methoden von F. Th. van Voorst[4] ergeben wegen der Anwesenheit unbekannter Zuckerarten vorläufig keine zuverlässigen Werte für Melezitose und Dextrine, ebensowenig zuverlässig sind die nach dem Schweizer Lebensmittelbuch erhaltenen Werte für Saccharose und Dextrine. J. Koch.

Die Kohlenhydrate der Hefe fraktionieren W. E. Trevelyan und J. S. Harrison[5] *im Mikromaßstab*, ausgehend von 2,5 mg Hefetrockensubstanz, und bestimmen die einzelnen Fraktionen colorimetrisch mit Anthron, wobei sie im großen und ganzen an sich bekannte Methoden benutzen. Die Fraktionierung beginnt mit einer Extraktion von Trehalose (und Hexosephosphat) mit Trichloressigsäurelösung (10 g 100 ml). Es folgt eine alkalische Behandlung (30 g KOH/100 ml, 100°C), durch die Glykogen (teilweise) und Mannan herausgelöst werden. Aus dem Gemisch der beiden Kohlenhydrate kann man mit Fehlingscher Lösung das Mannan als Kupferkomplex abtrennen. Der zuletzt verbleibende Heferückstand enthält nur aus Glucose aufgebaute Kohlenhydrate, und zwar ein leichter hydrolysierbares (= restliches Glykogen) und ein schwerer spaltbares Glucan. — Die Bestandteile der Fraktionen waren in Vorversuchen papierchromatographisch identifiziert worden (Polysaccharide nach Säurehydrolyse); die Anwesenheit eines von Glykogen unterscheidbaren Glucans wurde durch die Nichtanfärbbarkeit mit Perjodat nach R. D. Hotchkiss[6] nachgewiesen. — *Ausführung. Anthronreaktion.* Da die übliche Entwicklung der Grünfärbung durch die beim Vermischen der Kohlenhydratlösung mit der Anthronlösung in 95%iger Schwefelsäure entstehende Wärme im Mikromaßstab zu unzuverlässigen Ergebnissen führte, wurden die Reagenzien (5 ml Anthronreagens + 1 ml Kohlenhydratlösung) erst nach Eiskühlung miteinander vermischt, 10 min im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt und gleich danach wieder in fließendem Wasser gekühlt. Um die Mischungstemperatur nicht über Zimmertemperatur steigen zu lassen, wurde (täglich frisch bereitet) das Anthron (0,2 g) in 100 ml einer etwas verdünnten Schwefelsäure (500 ml konz. Säure + 200 ml Wasser) gelöst. Mannose gibt mit Anthron nur 55% der Farbstärke wie Glucose.

---

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **43**, 353—357 (1953). Lab. VSK, Basel.

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **28**, 139 (1937); vgl. diese Z. **113**, 57 (1938).

[4] Chem. Weekbl. **38**, 538 (1941).

[5] Biochemic. J. **50**, 298—303 (1952). Distillers Co., Ltd., Epsom, Surrey (England).

[6] Arch. Biochemistry **16**, 131 (1948).

In $2{,}5 \cdot 10^{-3}$-molarer Azidlösung geben 100 μg Glucose nur ein Drittel der normalen Färbung mit Anthron, weshalb man aus azidhaltigen Lösungen vorher die Stickstoffwasserstoffsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 5 min langes Luftdurchleiten austreiben muß. — *Fraktionierung der Hefekohlenhydrate.* Man geht aus von einer Suspension von 0,5% Preßhefe (mit durchschnittlich 25% Trockensubstanz) in Wasser oder besser (schärferes Absetzen beim Zentrifugieren) in 0,067 m Kaliumphosphat- oder Phthalatpufferlösung (p_H 4.5). — Zur Bestimmung der *Gesamtkohlenhydrate* verdünnt man auf 1 mg Preßhefe in 1 ml und unterwirft 1 ml der Anthronreaktion. — Die *extracellulären Zucker* bestimmt man mit je 1 ml Lösung, nachdem man a) 2 ml und b) 4 ml der 0,5%igen Originalsuspension zentrifugiert hat. — *Säurelösliche Zucker* (hauptsächlich *Trehalose*). Die Zellrückstände von a) und b) wäscht man mit je 2 ml Phosphatpufferlösung, suspendiert sie in je 1 ml 10%iger Trichloressigsäure, schüttelt 30 min bei Raumtemperatur, verdünnt mit je 1,5 ml Wasser, zentrifugiert, wäscht mit 2 ml Wasser und analysiert die vereinigten und auf 10 ml verdünnten überstehenden Lösungen. — *Mannan.* Zu dem Rückstand von a) gibt man 0,5 ml 30%ige Kalilauge und hält 30 min auf 100° C. Nach dem Abkühlen auf etwa 40° C fügt man 0,5 ml Fehlingsche Lösung hinzu und flockt durch Schütteln den Mannan-Kupferkomplex aus, den man zentrifugiert, mit 1 ml 0,5 n Natronlauge wäscht und wieder zentrifugiert. Den Niederschlag versetzt man mit 1 Tropfen 6 n Salzsäure und 1,4 ml Wasser, wobei sich das Kupfer herauslöst. Man vermischt mit 1,4 ml Äthanol, läßt über Nacht im Eisschrank stehen, zentrifugiert und wäscht mit 2 ml Äthanol-Wasser (1:1). Nach vollständigem Entfernen des Alkohols (100° C, Luftdurchblasen) fügt man 5 ml einer Suspension von ungefähr 0,1% Bariumsulfat in 0,04 n Schwefelsäure hinzu und schüttelt. Dabei löst sich das Mannan (Bestimmung wieder mit Anthron), während die Zellrückstände von dem Bariumsulfat beim Zentrifugieren mitgerissen werden. — *Mannan + Glykogen.* Der Rückstand von b) wird wie bei der Mannanbestimmung mit Kalilauge erhitzt und ohne abzukühlen mit 1,4 ml Äthanol versetzt. Unter Schütteln und Weitererhitzen im siedenden Wasserbad fallen die Polysaccharide aus. Nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht zentrifugiert man sie ab, wäscht sie mit Äthanol-Wasser (1:1) und löst sie wieder mit 2 ml 2 n Schwefelsäure in 15—30 min bei 100° C. Nach dem Abkühlen vermischt man mit 3 ml 0,04 n Schwefelsäure + 0,1% $BaSO_4$, zentrifugiert die Zellrückstände mit dem Bariumsulfat ab, wäscht mit Wasser nach und verdünnt die überstehende Lösung einschließlich Waschwasser auf 10 ml. Hierin befinden sich das Mannan sowie das alkalilösliche und das säurelösliche Glykogen. Will man das alkalilösliche Glykogen allein erhalten, so zentrifugiert man entweder nach dem Verdünnen mit Wasser den Kalilaugeextrakt (= Mannan + alkalilösliches Glykogen) oder man verfährt wie beschrieben, läßt aber das Erhitzen mit 2 n Schwefelsäure fort. — *Glucan.* Den letzten bariumsulfathaltigen Zellrückstand von b) verrührt man mit 4 ml Anthronreagens, wobei das Glucan in Lösung geht, und zentrifugiert. 1 ml Lösung + 4 ml frisches Anthronreagens + 1 ml Wasser geben den Reaktionsansatz zur Glucanbestimmung. — Will man die Fraktionierung auf gärende Hefe anwenden, so stoppt man die Gärung mit Trichloressigsäure, wobei aber gleichzeitig schon die Trehalose extrahiert wird. Im Extrakt zerstört man noch unverbrauchte Glucose der Gärflüssigkeit, indem man 5 ml mit 5 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 0,5 ml gesättigtem Bromwasser und 1 ml 0,5 n Natronlauge versetzt, 15 min bei 30° C stehen läßt, nochmals 0,2 ml Bromwasser hinzufügt und wieder 15 min stehen läßt. Nach dem Ansäuern mit 0,5 ml 4 n Schwefelsäure und Verdünnen auf 10 ml bläst man den Bromüberschuß mit Luft aus. — Die Ergebnisse sind bei Parallelansätzen auf etwa 3% reproduzierbar. Die Summe der einzelnen Fraktionen bleibt hinter dem Ergebnis der Gesamtkohlenhydratbestimmung meist deutlich zurück.

W. E. Trevelyan, R. S. Forrest und J. S. Harrison[1] teilen im Anschluß an die vorstehenden Untersuchungen einen *Trennungsgang zur Isolierung der verschiedenen Hefekohlenhydrate für größere Mengen Hefe* mit. Die Verdünnung der einzelnen Fraktionen wurde so gewählt, daß ihre Färbung mit Anthron der von Lösungen mit 0,1 mg Glucose ml annähernd gleichkommt. Man beginnt den Trennungsgang mit einer wäßrigen Hefesuspension, die je ml etwa 50 mg Preßhefe mit 25% Trockensubstanz enthält. Die *gesamten Kohlenhydrate* bestimmt man, indem man die Stammsuspension auf 1 mg Preßhefe ml verdünnt und wie früher beschrieben der Anthronreaktion unterwirft. — Zentrifugiert man 10 ml Stammsuspension (= 500 mg Hefe), so enthält die klare Lösung die *extracellulären* (in der Lösung zwischen den Hefezellen befindlichen) *Zucker*. — *Säurelösliche Kohlenhydrate* (Trehalose). Die abzentrifugierte Hefe vom vorhergehenden Schritt schlämmt man in 3 ml 10%iger Trichloressigsäure auf, verdünnt nach 5 min auf 50 ml, zentrifugiert davon nach weiteren 5 min 10 ml (= 100 mg Hefe) und bestimmt in der Lösung die Trehalose nach weiterer Verdünnung 1:1. — *Alkalilösliche Kohlenhydrate* (Mannan und Glykogen). Den von der Trehaloseextraktion übrig gebliebenen Heferückstand wäscht man zweimal mit Wasser und erhitzt ihn mit 1 ml Kalilauge (30 g 100 ml) 30 min im Wasserbad von 100° C, zentrifugiert und verdünnt die Lösung unter Nachwaschen des Rückstandes auf 10 ml. In einem Teil der Lösung bestimmt man nach Verdünnung 1:1 das alkalilösliche Mannan + Glykogen mit Anthron. Um Mannan allein zu bestimmen, versetzt man 5 ml des Alkaliextraktes (= 50 mg Hefe) mit 2 ml Fehlingscher Lösung, erwärmt im Wasserbad unter Schütteln, bis der Mannan-Kupferkomplex ausflockt, läßt etwa 1 Std stehen, zentrifugiert, wäscht mit 0,1 n Natronlauge, löst das Mannan durch Zusatz von einigen Tropfen 10 n Schwefelsäure und verdünnt auf 10 ml. Zur Auswertung der Anthronreaktion benutzt man außer einem Glucosestandard mit 0,1 mg/ml noch einen Mannosestandard mit 0,15 mg ml, da Mannose mit Anthron eine schwächere Färbung als Glucose ergibt. — *Säurelösliches Glykogen*. Man erhitzt den Rückstand von der Alkaliextraktion mit 2 ml 2 n Schwefelsäure 15 min auf dem Wasserbad bei 100° C, kühlt ab, zentrifugiert und verdünnt die Lösung unter Nachwaschen auf 15 ml (= 6,67 mg Hefe ml). — *Glucan*. Zu dem gut abgetropften und gekühlten Rückstand von der sauren Glykogenextraktion läßt man Schwefelsäure (2 Vol. konz. Säure + 1 Vol. Wasser) unter Verrühren bis zur Auflösung hinzutropfen und verdünnt die milchige Flüssigkeit mit kaltem Wasser auf 15 ml (= 6,67 mg Hefe/ml). Statt dessen kann man auch das Glucan durch Verrühren mit einigen Tropfen starker Kalilauge (30 g/100 ml) und Verdünnen mit Wasser in eine zum Pipettieren geeignete Suspension bringen. Die quantitative Bestimmung erfolgt wieder mit Anthron. Gegenüber der früheren Methode der Alkoholfällung sind die neuen zeitsparender und man erhält stabile Glucansuspensionen. F. Neumann.

Zur Bestimmung von Kartoffelstärke in Mehl empfiehlt H. de Miranda[2] folgende Methode: Etwa 200 g Mehl werden sorgfältig gemischt. Sodann wird 1 g davon in einem 50 ml-Glaszylinder 15 min lang mit 4,9 ml Wasser zu einem klumpenfreien Brei verrührt, dem man nach 15 min 18 g (16,1 ml) einer durch Erwärmen verflüssigten Stammlösung (60 g Gelatine, 200 g Natriumacetat, 300 g Glycerin, 0,5 g Phenol, 560 g Leitungswasser) zufügt, wodurch das Volumen auf 21 ml gebracht ist. Nach dem Abkühlen wird die abgesetzte Stärke unter dem Mikroskop (ähnlich wie die Blutkörperchen) ausgezählt. Man zählt 4 mal eine Fläche von 2,3 mm² aus. Die Summe der ermittelten Stärkekörner wird mit

[1] Nature (London) **170**, 626—627 (1952).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 270—277 (1952). Centr. Inst. Nutrit. Res. T.N.O., Wageningen (Niederlande).

dem Faktor 0,052 multipliziert, was den ungefähren Gehalt in Prozenten an Kartoffelstärke im Mehl ergibt. J. Koch.

Milch. *Im Zuge der Standardisierung von Analysenmethoden für Milch und Milchprodukte*[1] in den Niederlanden sind die Bestimmung der Dichte der Milch bei 20° C mit dem Lactodensimeter und die Berechnung des Gehalts an Trockensubstanz festgelegt worden. Danach sind 2 Größen von Lactodensimetern zugelassen, ein längeres von etwa 32 cm Länge und ein kürzeres von etwa 20 cm Länge (letzteres für die Bestimmung in 200 ml Milch ausreichend). Der Fehler darf 0,0004 nicht überschreiten. — Zur Dichtebestimmung werden Lactodensimeter und Zylinder in einem Raum von 20° ± 5° C Lufttemperatur gebracht. Die zu untersuchende Vollmilchprobe wird in einem Wasserbad auf 40° C erwärmt und etwa 5 min auf dieser Temperatur gehalten. Durch Umrühren und Umschütteln werden gelöste Gase entfernt, wobei man das Schäumen verhindern soll. Dann kühlt man die Probe rasch auf 20° C ab und füllt sie in den Zylinder ein, indem man sie am Rande einlaufen läßt. Man taucht das Lactodensimeter ein und befeuchtet es bis etwa 1 cm über der vermutlichen Ablesung. Bei dieser Manipulation soll ein Teil der Probe über den Rand des Zylinders laufen, so daß sich eine glatte, schaumfreie Oberfläche bildet. Wenn das Lactodensimeter sich beruhigt hat und frei schwimmt, liest man ab, indem man das Auge in die Höhe der Flüssigkeitsoberfläche bringt. Man liest die Temperatur, die zwischen 18° und 22° C liegen soll, auf 0,5° C genau ab. Für die Abweichung von der Standardtemperatur von 20° C wird eine Korrektur angebracht, wobei oberhalb 20° C für jedes Grad 0,0002 addiert und unterhalb 20° C abgezogen wird. Wenn der Fettgehalt der Probe bekannt ist, kann aus der Dichte die Trockensubstanz ermittelt werden nach der Formel:

$$D = 1{,}23\ V + 2{,}6 \cdot 100 \cdot \frac{(d^{20} - 0{,}9982)}{d^{20}},$$

wo D die Gewichtsprozente Trockenrückstand und V die Gewichtsprozente Fett bedeuten. Im Original sind Tafeln zur Erleichterung der Ausrechnung angegeben. L. Acker.

Zur quantitativen Bestimmung der Trockensubstanz in frischer Vollmilch schlägt A. G. Leggatt[2] vor, diese Stoffe durch Oxydimetrie zu bestimmen. Milchfett wird im Gegensatz zu den übrigen Milchbestandteilen von bestimmten Oxydationsmitteln nicht angegriffen, wird aber, da das Verhältnis Fett zu Begleitstoff ziemlich konstant ist, indirekt bestimmt. Als Oxydationsmittel dient Cer(IV)-sulfat in n Schwefelsäure. — *Arbeitsweise.* 10 ml Milch werden mit 100 ml dest. Wasser verdünnt und gut durchgeschüttelt. Von diesem verdünnten Gemisch gibt man 10 ml in einen Erlenmeyer-Kolben, der schon 20 ml dest. Wasser enthält, fügt 2 Tropfen Ferroin-Indicator hinzu und titriert mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung in n Schwefelsäure, bis die orange Farbe umschlägt. Die Titration wird innerhalb 1 min ausgeführt. Die Anzahl der verbrauchten ml Cersulfat ist gleich dem Titrationswert der Milch. Man erhält annähernd übereinstimmende Werte mit der gravimetrischen Bestimmung[3], wenn man den Faktor 0,912 zur Umrechnung der Titrationswerte auf die Trockensubstanzgewichte benutzt. Die Fehlerbreite beträgt ± 0,24% der Trockensubstanz. Doris Heiligmann.

---

[1] Central Bur. of Standards, den Haag, Nederl. Melk en Zuiveltijdschr. **7**, 90—98 (1953). Government Dairy Station, Leyden (Holland).

[2] Nature (London) **171**, 1028 (1953). Ontario Agric. College, Guelph, Ont. (Canada).

[3] A.O.A.C., „Methods of Analysis". 7. Ed., 1950.

Zur Bestimmung der Trockenmasse und der fettfreien Trockenmasse schlägt M. Ramos-Cordova[1] die Verwendung der Cenco-Torsionswaage zur Feuchtigkeitsbestimmung vor, auf welcher das Eindampfen mit Infrarotstrahlung erfolgt. Man bringt 5 ml Milch tropfenweise auf die Waage, schaltet die Infrarotlampe ein und erwärmt bis zur Gewichtskonstanz (ungefähr 1 min). Man liest dann die Feuchtigkeit ab, der Rest ist die Trockensubstanz. Zusammen mit einer Fettbestimmung (etwa nach Gerber) kann die fettfreie Trockenmasse ermittelt werden.

Irmgard Schweitzer.

Bei der Bestimmung der Acidität der Milch durch Titration mit Alkalilauge macht die Feststellung des Titrationsendes wegen der Pufferwirkung der Milch Schwierigkeiten. E. L. Johnson und J. King[2] verglichen verschiedene Methoden der Endpunktbestimmung (potentiometrische Titration, Colorimeter, visuelle Titration) miteinander. Es ergaben sich gut übereinstimmende Werte, wenn die Titration mit Phenolphthalein als Indicator gegen eine Rosanilinlösung bestimmter Konzentration als Farbstandard durchgeführt wurde. — Als Titrationsgefäß verwendet man am besten eine Petri-Schale von etwa 30 ml Inhalt, die man mit einer mit Paraffin befestigten Glaswand in 2 Hälften teilt. Man bringt je 10 ml der zu untersuchenden Milch in jede der Hälften, versetzt die Milch in der einen Hälfte mit 1 ml 0,5%iger Phenolphthaleinlösung in 50%igem Alkohol, die Milch in der anderen Hälfte mit 1 ml frisch bereiteter 0,00024%iger Lösung von Rosanilinacetat in 50%igem Alkohol. Man titriert dann die mit Phenolphthalein versetzte Milch mit 0,1 n Natronlauge bis zur Farbgleichheit mit der Rosanilinlösung.

Das Verfahren zur Kaliumbestimmung in der Milch als Kaliumtetraphenyloborat[3] haben R. Schober und A. Fricker[4] in der Richtung etwas abgeändert, daß sie die Reagenslösung in Anlehnung an W. Rüdorff und H. Zannier[5] unter Zusatz von $AlCl_3$ herstellen: Man löst 2 g Kalignost in 100 ml Wasser und versetzt mit 1 Tropfen 0,2 n Aluminiumchloridlösung. Die Opalescenz oder Trübung ballt sich nach kurzem Stehen zusammen und läßt sich abfiltrieren. Die blanke Lösung, die schwach sauer reagiert, wird mit verdünnter Natronlauge auf p_H 6—7 gebracht und hält sich so längere Zeit vollkommen klar. — Die Durchführung der Kaliumbestimmung erfolgt wie früher angegeben[3] mit dem Unterschied, daß bei der nassen Veraschung nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser filtriert wird.

A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milch und Milchprodukten beschreibt H. Hänni[6] ein nasses Aufschlußverfahren mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Endbestimmung der Metalle erfolgt colorimetrisch. Bei der Veraschung entweichen große Mengen von nitrosen Gasen und SO_3-Nebeln. Um sie unschädlich zu machen, erfolgt der Aufschluß auf einem besonderen Erhitzungsgestell aus rostfreiem Stahl für 6 Kjeldahl-Kolben. Die Öffnungen der Kolben münden in einem gemeinsamen Kondensationsrohr, aus welchem die Säuredämpfe über Kondensatbehälter in mit Lauge gefüllte Waschflaschen abgesaugt werden. — *Ausführung.*

---

[1] Ciencia (Mexiko) **12**, 197—198 (1952). Asoc. Nacional de Productores de Leche Pura, A.C. Mexiko.

[2] Analyst (London) **76**, 504—507 (1951). Government Labor., London, W.C. 2.

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 107 (1952); vgl. diese Z. **139**, 446 (1953).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 177—182 (1953). Staatl. Milchwirtschaftl. Lehr- u. Forschungsanst. Wangen, Allgäu.

[5] Diese Z. **137**, 1 (1952/53).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 357—369 (1952). Eidg. Milchwirtschaftl. u. Bakteriol. Anst., Liebefeld-Bern (Schweiz).

Die Einwaagen betragen bei *Milch oder Magermilch* 20 g, bei *Milchpulver* 2 g, bei *Käse* 1—2 g. In 50 ml-KJELDAHL-Kolben versetzt man die Milch mit 5 ml reinster Schwefelsäure und 2 Glasperlen, Milchpulver oder Käse mit 10 ml Wasser, 5 ml Schwefelsäure und 2 Glasperlen, erhitzt bis der Kolbeninhalt schwarz zu werden beginnt, fügt dann weitere 5 ml Schwefelsäure zu und läßt allmählich verkohlen. Hierauf läßt man frisch destillierte reinste Salpetersäure zutropfen, wobei die Temperatur so einzustellen ist, daß braunrote Dämpfe auftreten und der Kolbeninhalt gleichmäßig kocht. Unter zeitweiligem Abstellen der HNO_3-Zugabe wird unter verstärktem Erhitzen und dann erneutem Zutropfen von Salpetersäure so lange gekocht, bis die Lösung hellgelb bzw. farblos geworden ist; schließlich wird die Schwefelsäure bis auf ½—1 ml abdestilliert, der Rückstand wird 2mal mit je 5 ml doppelt destilliertem Wasser verdünnt, das man zur Zerstörung der Nitrosylschwefelsäure jedesmal unter ständigem Bewegen des Kolbens völlig abdestilliert. *Zur Bestimmung des Kupfers* wird der Aufschluß in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt, zur Marke aufgefüllt, 12,5 ml hiervon werden in einem 50 ml-Schütteltrichter mit Ammoniak neutralisiert und darüber hinaus hiermit solange versetzt als die Niederschlagsbildung zunimmt. Dann fügt man 1 ml 50%ige Ammoniumcitratlösung, 11 ml Essigsäureisoamylester und 1 ml 2%ige Na-diäthyldithiocarbaminatlösung zu, schüttelt, gießt die Amylacetatlösung nach Trennung der Schichten durch ein Papierfilter und photometriert mit Violettfilter (S 43) gegen reines Isoamylacetat als Vergleichsflüssigkeit. Zur Aufstellung der Eichkurve dient Kupfersulfatlösung (1 ml = 100 µg Cu). — *Die Bestimmung des Eisens* nach der Rhodanidmethode wird mit dem Rest des Aufschlusses vorgenommen, indem man im 50 ml-Schütteltrichter mit Ammoniak genau neutralisiert, dann mit 10 Tropfen Schwefelsäure ansäuert, mit 10 Tropfen 0,02 n $KMnO_4$-Lösung oxydiert, mit 11 ml Amylalkohol und 3 ml 50%iger K-rhodanidlösung ausschüttelt und die Amylalkoholschicht mit Blaugrünfilter (S 50) photometriert. Vergleichslösung ist Amylalkohol. — Nach der *o-Phenanthrolinmethode* wird Eisen bestimmt, indem der Aufschluß mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung gegen Nitrophenol neutralisiert, mit 2 n Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Gelbfärbung versetzt, mit 3 Tropfen 2%iger, mit Schwefelsäure schwach angesäuerter Hydrochinonlösung und 6 Tropfen 1%iger, angesäuerter o-Phenanthrolinlösung geschüttelt und nach 3 Std photometriert wird. — *Rahm* oder *Butter* werden vor dem Aufschluß entfettet. Man verflüssigt dazu 10—20 g der Proben, versetzt im KJELDAHL-Kolben mit 5 ml Wasser und 5 ml konz. Schwefelsäure, erwärmt kurz, bis sich die Fettschicht abgesetzt hat, füllt den Kolben bis zum Halsansatz mit Petroläther auf und hebert schließlich die Petroläther-Fettschicht nach dem Klären möglichst vollständig ab. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben. O. REICHARD.

Zur Bestimmung der Asche von fettfreiem Trockenmilchpulver lassen sich nach R. E. CANNY[1] beide in den „Official Methods of Analysis" angegebenen Methoden der Aschebestimmung mit gleich gutem Erfolg anwenden. *Methode 1.* 1 g Substanz wird bei 550° C verascht, bis die Asche frei von Kohleteilchen ist. — *Methode 2.* 2 g Substanz werden 1 Std bei 550° C verascht. Die Asche verrührt man mit Wasser, trocknet im Dampfbad und verascht erneut 1 Std bei 550° C. J. KOCH.

Über die Bestimmung von Casein in Kuhmilch stellten S. FLEURY und R. EBERHARD[2] Untersuchungen an. Das bekannte *gravimetrische Bestimmungsverfahren* wurde dadurch verbessert, daß die Fällung beim isoelektrischen Punkt er-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 558—560 (1953). Feder. Secur. Agency, Minneapolis, Minn. (USA).

[2] Ann. pharmac. franç. **11**, 183—187 (1953). Fac. de Pharm., Paris, und Centre techn. de la Coopération pharm. franç.

folgt. Man bringt in ein konisches Zentrifugierröhrchen nacheinander 4 ml Milch, 16 ml Wasser und 0,4 ml n Essigsäure, zentrifugiert 5 min, dekantiert, wäscht 2mal mit je 10 ml 95%igen Alkohol, 3mal mit Äther und trocknet dann bei 60—70° C zur Gewichtskonstanz. Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach Ch. Dumazert und M. Bozzi-Tichadon[1] erhaltenen Werten überein. — *Zur colorimetrischen Bestimmung* verdünnt man 1 ml Milch mit 10 ml Wasser. 1 ml dieser Lösung versetzt man mit 0,05 ml 1%iger Essigsäure, zentrifugiert 5 min, wäscht 2mal mit je 3 ml Alkohol, 1 mal mit 3 ml Äther und suspendiert den Rückstand dann in 1 ml Wasser. Hierauf fügt man 4 ml Biuretreagens zu. Es tritt augenblicklich Auflösung ein. Man läßt 30 min stehen, photometriert mit Grünfilter und wertet an Hand einer Eichkurve aus, die mit käuflichem fettfreiem Casein aufgestellt wurde. — Das Biuretreagens enthält 1,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 6 g Seignettesalz, 30 g carbonatfreies Natriumhydroxyd, 1 g KJ und 1000 ml Wasser. H. Christensen.

Zur Untersuchung der Butterfettoxydation benutzen D. A. Biggs und L. R. Bryant[2] den etwas abgeänderten *Thiobarbitursäuretest* von W. L. Dunkley und W. G. Jennings[3]. Die Reaktion wird in einem 300 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Quecksilberverschluß durchgeführt. Nach Zugabe der zu untersuchenden Probe und des Reagenses (0,025 m 2-Thiobarbitursäure gelöst in m Phosphorsaurelösung) wird die Luft durch Stickstoff verdrängt und die Mischung im siedenden Wasserbad erhitzt. In bestimmten Zeitintervallen wird eine 10 ml-Probe in ein 40 ml-Zentrifugenglas übergeführt, das die gleiche Menge an Extraktionsflüssigkeit enthält (Isoamylalkohol-Pyridin 2 : 1). Die Mischung wird mechanisch gerührt und gleichzeitig in kaltem Wasser gekühlt. Nach Zentrifugieren wird die Lösungsmittelschicht in eine 1 cm-Küvette gebracht und die Extinktion bei 535 mμ gemessen. Die Zugabe eines Emulgators, z. B. einer 10%igen Alkyldimethylbenzylammoniumchloridlösung in einer Menge von 1 Teil auf 14 Teile des Reagenses verdoppelt die Farbintensität. Die Einflüsse von Luftsauerstoff, Zeitdauer und pH-Wert auf die Farbbildung wurden untersucht mit dem Ergebnis, daß die optimalen Verhältnisse bei Ausschluß von Luftsauerstoff, einer Zeitdauer von 1 Std und einem pH-Wert von 1,6 oder etwas weniger vorliegen. In Gegenwart von Lactose ist die Erhitzungsdauer auf 10 min abzukürzen, da die Lactose farbige Reaktionsprodukte mit ähnlichem Absorptionsmaximum liefert. Bei bekanntem Lactosegehalt lassen sich entsprechende Korrekturen anbringen. L. Acker.

Die refraktometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Ölgehaltes in Oliven ist von S. A. Kaloyereas und W. V. Cruess[4] verbessert worden. In Abänderung der früheren Methode der Verfasser[5] werden 10 g Fleisch von Oliven mit 70—80 ml Wasser und 10 ml α-Chlornaphthalin (Halowax Oil) im „Waring Blendor" 5 min bei nicht zu hoher Geschwindigkeit, um das Schäumen zu vermeiden, behandelt. Ein Teil der Mischung wird zentrifugiert, darauf wird der Brechungsindex der Olivenöl-Chlornaphthalinmischung, die sich am Boden ansammelt, bei 25° C gemessen. Die Änderung des Brechungsindexes der Mischung gegenüber dem des reinen Chlornaphthalins wird errechnet. Eine Eichkurve, in der die Änderungen der Brechungsindices gegen die mit Hilfe der Soxhletextraktion gewonnenen Ölgehalte aufgetragen sind, dient dann zur Ermittlung des Ölgehaltes. L. Acker.

[1] C. R. Séances Soc. Biol. (Paris) **146**, 468 (1952); vgl. diese Z. **139**, 232 (1953).

[2] Canad. J. Technol. **31**, 138—145 (1953). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

[3] J. Dairy Sci. **34**, 1064 (1951).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 339—341 (1953). Louis. State Univ., Baton Rouge, L. und Univ. of Calif., Berkeley, Calif. (USA).

[5] Kaloyereas, S. A., W. V. Cruess u. B. E. Lesley: J. Pharmac. Chim. (Paris) **8**, 407 (1928).

Über die Bestimmung des Wassergehaltes in amerikanischem Käse und Käsezubereitungen arbeiteten J. H. Cook, H. C. Follstad und W. W. Fisher[1]. Die offizielle amerikanische Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Käse und Käsezubereitungen benutzt die Vakuumtrocknung bei 100° C (75 cm Hg). Bei Käse tritt die Gewichtskonstanz nach 4 Std ein, bei Käsezubereitungen kann jedoch danach noch eine Gewichtsabnahme beobachtet werden, die von einer Dunkelbraunfärbung und dem Auftreten von Karamelgeruch begleitet wird. Dieses Verhalten der Käsezubereitung bei der Vakuumtrocknung ändert sich, wenn die Probe dünn ausgestrichen wird, was sich in einfacher Weise mit einem kleinen Glasstab bewerkstelligen läßt, der am Ende platt gedrückt ist. Diese „Glasstabmethode" liefert bei Käsezubereitungen nach 4stündigem Trocknen die gleichen Wasserwerte wie die offizielle Methode. Nach 5 Std bleiben die Werte etwa 0,3% hinter der A.O.A.C.-Methode zurück. Bei der Wasserbestimmung in Käse liefern beide Methoden annähernd gleiche Werte. (85% der Ergebnisse schwankten innerhalb 0,2%) Braunfärbung und Karamelgeruch der Käsezubereitungen treten demnach nicht auf, wenn das Wasser innerhalb der 1. Std schnell entfernt werden kann, was durch das Ausbreiten der Probe nach der Glasstabmethode ermöglicht wird.

J. Koch.

Zur Fettbestimmung in Molkenkäse schlagen Y. Buchholz und I. Smith[2] vor, das Fett nach dem Salzsäureaufschluß mit einer Mischung von Äthyläther und Petroläther im Verhältnis 1 : 4 auszuschütteln. Durch den Überschuß des weniger wasseraufnahmefähigen Petroläthers soll verhindert werden, daß die wasserlöslichen Stoffe, die beim Salzsäureaufschluß entstehen, sowie der Milchzucker in den Äther übergehen. — *Arbeitsweise*: 1 g Molkenkäse wird durch 2 min langes Kochen in 15 ml Salzsäure (D 1,124) gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml Äthyläther und darauf mit 40 ml Petroläther (Kp 30—70° C) ausgeschüttelt und die Äther-Petrolätherschicht in einen gewogenen Kolben abpipettiert. Man schüttelt noch 2mal mit je 5 ml Äthyläther und 20 ml Petroläther aus. Die vereinigten Extrakte werden durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit; der Rückstand wird 2 Std bei 95—100° C getrocknet und gewogen.

Doris Heiligmann.

Die Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren aus der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure ist nach früheren Untersuchungen von H. Hadorn und R. Jungkunz[3] fehlerhaft und unzuverlässig. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses führten die Verf.[4] erneut vergleichende Lecithinphosphorsäurebestimmungen in Teigwaren mittels bekannter Methoden (Verfahren nach H. Hadorn und R. Jungkunz[3], B. Alberti[5], AOAC-Methode[6]) durch. Sie fanden, daß wohl durch Befeuchten der Teigwaren mit Wasser oder Quellen mit 70%igem Alkohol vor der Extraktion der Gehalt an lipoidlöslicher Phosphorsäure zunimmt, daß aber dabei die P_2O_5 nicht aus Eierlecithin stammt, sondern aus Getreidephosphatiden. Auch die Be-

---

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 132—137 (1953). Kraft Foods Company. Glenview, Ill. (USA).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **96**, 245—248 (1953). Staatl. Norwegische Landwirtsch. Kontrollstation, Oslo.

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 1 (1952); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953).

[4] Hadorn, H. und R. Jungkunz: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 1—13 (1953). Lab. V.S.K., Basel.

[5] Chem. Ztg. **57**, 454 (1933); vgl. diese Z. **98**, 63 (1934).

[6] Official Methods of Analysis, Asso Official Agricult. Chemists, S. 202, 215, 7. Ed., Washington 1950.

stimmung des Cholins in Eierteigwaren kann nicht zur Ermittlung des Eigehaltes herangezogen werden, da entsprechend dem Rückgang der Lecithinphosphorsäure auch das Cholin abnimmt. Hinzu kommt noch, daß durch Befeuchten der Teigwaren mit Wasser Phosphatide alkohollöslich werden, die einen hohen Cholingehalt besitzen und ebenfalls nicht dem Ei entstammen, sondern dem Getreidekorn.

J. Koch.

Zur Bestimmung von Gelatine in Fleischextrakt und Fleischbrühe gibt das Analytical Methods Committee[1] in einem Zwischenbericht eine Methode an, die auf der Bildung eines in Wasser kaum löslichen Gelatine-Formaldehydkomplexes beruht, der sich beim Eindampfen einer wäßrigen Gelatinelösung in Gegenwart von Formaldehyd bildet. — *Arbeitsweise*: 10 g Extrakt werden in einem 250 ml-Becherglas mit 125 ml destilliertem Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung wird mit 0,5 ml Eisessig versetzt. Die Mischung wird 15—30 min auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich ein Niederschlag bildet. Dann filtriert man in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht mit heißem destilliertem Wasser aus und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf. Zu 25 ml des Filtrats gibt man in einer Porzellanschale 0,25 ml 40%ige Formaldehydlösung und mischt gut durch. Das Gemisch wird zur Sirupdicke eingedampft und abermals mit 0,25 ml 40%igem Formalin versetzt. Die durchgerührte Mischung verteilt man gleichmäßig mit einem Glasstab über die Wand der Porzellanschale und erhitzt 2 Std auf dem siedenden Wasserbad. Der Inhalt der Schale wird 2mal jeweils 1 Std mit 100 ml 1%igem Formalin bei 40° C behandelt und jedesmal durch ein Filter abfiltriert. Während der letzten Extraktion löst man den Komplex von der Schale und führt ihn quantitativ auf das Filter über. Das Filter wird mit 100 ml 1%igem Formalin bei 40° C ausgewaschen und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zur Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Gelatine dient der Faktor 5,55.

Doris Heiligmann.

Für den Nachweis phosphathaltiger Brätzusatzmittel in Fleischerzeugnissen haben R. Grau, R. Hamm und Anneliese Baumann[2] unter Verwendung der *Ringpapierchromatographie* eine schnelle und elegante Methode gefunden: 50 g der zu untersuchenden Probe werden in einem Elektromix mit 25 bzw. 50 ml Wasser von 60° C behandelt und etwa $2^1/_2$ Std stehen gelassen. Danach wird durch ein Faltenfilter oder Seihtuch filtriert. Von diesem Extrakt bringt man einen oder einige Tropfen mittels einer Mikropipette auf die Mitte eines Rundfilters (Durchmesser 11 cm, Schleicher & Schüll Nr. 2043 b, eingeschnittener Streifen zum Aufsaugen von Flüssigkeit). Der noch feuchte Tropfen wird mit 1 Tropfen (etwa 0,06 ml) Ammoniummolybdatlösung (150 g Ammoniummolybdat in 1 l destilliertes Wasser lösen und zu 1 l Salpetersäure [D 1,2] gießen) behandelt und dann das Filter in einem Gefäß flach aufgelegt, so daß der Streifen in die darin befindliche Ammoniummolybdatlösung (vorige Lösung im Verhältnis 1 : 10 verdünnt) eintaucht. Die aufsteigende Flüssigkeit wäscht alle mit Ammoniummolybdat nicht fällbaren Phosphate aus dem Mittelfleck aus. Entwickelt man nach 1—$1^1/_2$ Std Laufzeit und anschließender Trocknung bei 50—60° C durch Besprühen mit essigsaurem Benzidin, so entsteht bei Anwesenheit zugesetzter Phosphate ein violettblauer Ring, dessen Farbe sich in Ammoniakatmosphäre noch vertieft. Orthophosphat bleibt in der Mitte und gibt einen tiefblauen Flecken. Auf diese Weise können noch 5 μg „polymeres" Phosphat (Pyrophosphat, Metaphosphate, Polyphosphate) mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Bei den Brätzusatzmitteln handelt es sich stets um solche „polymere" Phosphate.) L. Acker.

---

[1] Analyst (London) **78**, 134—135 (1953).

[2] Angew. Chem. **65**, 242 (1953). Bundes-Forsch.-Anst. Fleischwirtschaft, Kulmbach.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Salicylsäure in Lachsersatz hat R. Hutschenreuter[1] angegeben. Er benützt dazu eine sinnvolle Apparatur (Abb. im Original), bei der das Material mit einem Gemisch aus verdünnter Phosphorsäure und Toluol gekocht wird, wobei durch das Abfangen des überdestillierenden Wassers die Phosphorsäure sich anreichert und dabei die Substanz völlig zerstört. Dadurch wird die anfänglich zum Teil an Eiweiß adsorbierte Salicylsäure frei und geht in das Toluol über. Die Bestimmung erfolgt dann durch Auswertung der mit $FeCl_3$ sich bildenden Färbung. — 2 g Substanz werden mit 10 ml 25%iger Phosphorsäure, 10 ml Wasser und 200 ml Toluol in der Destillationsapparatur versetzt, deren Oberteil mit Toluol gefüllt ist. Man erhitzt im Ölbad so lange auf 160° C, bis alles Wasser überdestilliert ist. Die Substanz muß dabei völlig zerstört sein. Das abgekühlte Toluol wird quantitativ durch ein Filter unter Nachspülen in einen Schütteltrichter übergeführt. Dann schüttelt man abwechselnd mit je 5 ml 0,5%iger Eisenchloridlösung, die 20 ml 10%ige Essigsäure in 100 ml enthält, und Wasser so lange, bis keine Violettfärbung mehr auftritt. Zuletzt wird mit Wasser nachgeschüttelt. Die gesammelten wäßrigen Auszüge werden in einen Meßkolben filtriert. Die gleiche Menge Eisenchloridlösung, mit der ausgeschüttelt wurde, gibt man in einen zweiten gleichgroßen Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Die Intensität der Violettfärbung wird gegen die Eisenchloridlösung gemessen (Verfasser verwendet das Eppendorf-Photometer mit Quecksilberdampflampe und Filter S 546). L. Acker.

Die Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern nach H. Streuli und J. Schär[2] beruht auf der Trennung von Schale und Kern auf Grund ihres unterschiedlichen spezifischen Gewichts beim Schwemmen in einer Flüssigkeit, in welcher der Kern schwimmt, die Schalen aber untersinken. Als Schwemmflüssigkeit dient eine Mischung von konzentrierter Phosphorsäure und Methanol (etwa im Verhältnis 1 : 1) vom spezifischen Gewicht $D_4^{20} = 1{,}30 \pm 0{,}05$ g/ml. Die Probe wird auf 0,1 g genau gewogen und durch ein Sieb der Maschenweite 1,5 mm gesiebt. Der Rückstand auf dem Sieb wird von Hand in Kerne und Schalen getrennt. Aus dem durchfallenden Gut werden die Keime ausgelesen. Danach schüttet man das so belesene Gut in ein Becherglas von 100—250 ml Inhalt, welches zu zwei Dritteln mit Schwemmflüssigkeit gefüllt ist. Man rührt gut um, bis alles Material gut benetzt ist, stellt das Glas in einen Exsiccator und hält 15 min unter Wasserstrahlvakuum. Dann läßt man noch 20—30 min bei Atmosphärendruck stehen. Das schwimmende Kernmaterial schöpft man ab und dekantiert die Hauptmenge der Flüssigkeit. Den Rückstand nutscht man durch gewogenes Rundfilter ab und wäscht mit Alkohol nach. Nach halbstündigem Trocknen bei 103—105° C wird gewogen. Die Summe der Schalenmenge aus dieser Bestimmung und der von Hand belesenen Schalen (einschließlich der Keime) ergibt den Schalengehalt der Einwaage. Einwaagen von 2—4 g erwiesen sich am günstigsten. Die Streuung wird mit $\sigma = 1{,}8\%$ angegeben. L. Acker.

Zur Bestimmung von Theobromin in Kakaorückständen beschreiben K. W. Gerritsma und J. Koers[3] ein einfaches und genaues Verfahren, das sich für Reihenuntersuchungen eignet. — *Ausführung*: 2 g Kakaorückstände (genau gewogen) werden in einem 500 ml-Kolben nacheinander mit 400 g Chloroform (etwa 270 ml) und 10 ml 10%iger Ammoniaklösung versetzt. Man verschließt mit einem Kork-

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 93—100 (1953). Bundesanst. f. Fischerei, Hamburg-Altona.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 270—275 (1953).

[3] Analyst (London) **78**, 201—205 (1953). Centr. Inst. Nutrit. Res., Utrecht (Holland).

stopfen und schüttelt 5 min kräftig. Dann gibt man 12 g wasserfreies Natriumsulfat hinzu, schüttelt gut um, läßt über Nacht stehen, filtriert in einen 500 ml-ERLENMEYER-Kolben und wäscht Kolben und Filter mit 100 ml Chloroform nach. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms auf dem Wasserbad trocknet man einige Minuten bei 100° C. Der Rückstand wird mit 50 ml Wasser gekocht, abgekühlt und mit 0,5 ml 0,1%iger alkoholischer Phenolrotlösung versetzt. Dann neutralisiert man mit 0,1 n Natronlauge (etwa 1—2 Tropfen), versetzt nach H. BOIE[1] mit 20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (Meßzylinder) und titriert die freigewordene Salpetersäure mit 0,1 n NaOH-Lösung bis zur Rotfärbung des Indicators (p_H 7,4). — Theobromin + $AgNO_3$ = Theobromin-Ag + HNO_3. — 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 18,0 mg Theobromin[1].

H. SPERLICH.

Für die Bestimmung des Glucoalkaloids Tomatin in Tomaten kann nach I. GYENES[2] die Titration mit 0,005 n p-Toluolsulfonsäure dienen. Wegen des hohen Molekulargewichtes von Tomatin (1034,2) entspricht 1 ml 0,005 n Maßlösung 5,171 mg Tomatinbase. Zur Bestimmung werden 1—2 g der gepulverten Droge mit warmem Methanol, darauf folgend mit ammoniakalischem Methanol ausgezogen. Nach Verflüchtigung des Lösungsmittels verreibt man den Trockenrückstand mit Seesand und extrahiert mit 0,1 n Salzsäure. Die sauren Auszüge werden mit Eis gekühlt, mit Ammoniak alkalisiert, die ausgeschiedenen Alkaloidbasen filtriert und bei 100° C 20 min getrocknet. Das Filter wird auf Quadratzentimeter große Stücke zerschnitten, in einem Jodzahlkolben wird die Base in einem Gemisch von CCl_4 und Phenol (8+2 Gewichtsteile) gelöst und ohne die Filterstückchen zu entfernen, mit 0,005 n p-Toluolsulfonsäure auf orangerot titriert. Beim Berechnen des Ergebnisses wird eine empirische Korrektur verwendet: 1 ml 0,5%ige Ammoniaklösung löst bei 20° C 0,23 mg Tomatin.

J. PLANK.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Ein neuer Apparat zur volumetrischen Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen wurde von K. BRÜCKNER[3] in Anlehnung an ein von O. MORITZ[4] beschriebenes Gerät entwickelt. Der Kolben *A* (Abb. 1) wird in einem Öl- oder Sandbad von 130—140° C erhitzt. Meßrohr *E* und Rücklaufrohr sind mit dest. Wasser gefüllt. Das Abscheidungsrohr *D* braucht nicht durch einen Sperrkühler verschlossen zu werden. Die Abmessungen der Apparatur betragen 1. für 2 g Droge und 30 ml Wasser: 250 ml-Kolben, 0,2 ml-Meßrohr in 0,001 ml geteilt; 2. für 10 g Droge und 300 ml Wasser (Vorschrift des DAB 6): 1000 ml-Kolben, Meßrohr in 0,01 ml geteilt. In beiden Fällen sind die Ausbeuten an ätherischem Öl vergleichbar.

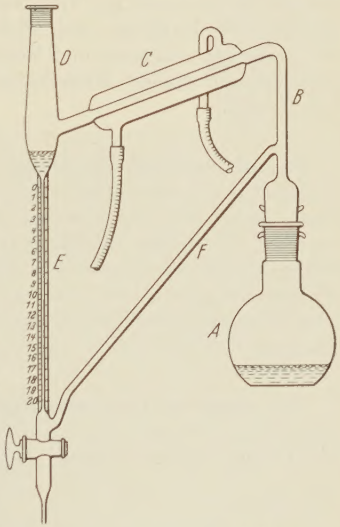


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von ätherischem Öl nach BRÜCKNER.

[1] Pharmaz. Ztg. **75**, 968 (1930); vgl. diese Z. **87**, 316 (1932).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 159—160 (1953) [Ungarisch] Köbányaer Pharmaz. Fabrik (Budapest).

[3] Pharmazie **8**, 69—78 (1953).

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **1938**, 368.

Nach K. Bournot[1] ist die von K. Brückner beschriebene Apparatur nach einigen kleinen Abänderungen (etwas größere Meßröhre, Anbringung eines Niveaugefäßes) besonders geeignet für kleine Drogeneinwaagen. Verf. empfiehlt, zur besseren Abscheidung schwerer Öle an Stelle von Xylol 0,1—0,2 ml Diisoamyläther in den Abscheidungsraum oder den Destillationskolben zu geben.

H. Sperlich.

Halbmikromethoden zur serienmäßigen Bestimmung von ätherischem Öl, Estermenthol, Menthol und Menthon wurden von W. Matthias[2] im Rahmen züchterischer Arbeiten an polyploiden Pfefferminzen entwickelt. Die Methoden ermöglichen eine schnelle Untersuchung von Tausenden von Einzelpflanzen. 10 modifizierte Destillationsapparate nach Moritz sind zu einem Aggregat vereinigt, die von einem gemeinsamen elektrisch erwärmten und temperaturkonstant gehaltenen Paraffinölbad beheizt werden (145° C). Durch Mechanisierung einzelner Arbeitsvorgänge wird erreicht, daß täglich 60—90 Bestimmungen von einer Hilfskraft durchgeführt werden können. — Zur *Bestimmung des Estergehaltes* dient ein Verfahren, bei dem die Verseifung in einer zugeschmolzenen 1 ml-Ampulle mit 0,5 n n-propylalkoholischer KOH-Lösung vorgenommen wird. Die Titration erfolgt nach Zertrümmerung der Ampulle in einem Kantkolben unter Benutzung eines Magnetrührers. Das *Menthol* wird durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:3) ebenfalls unter Verwendung einer 1 ml-Ampulle und anschließender Titration des unverbrauchten Essigsäureanhydrids bestimmt. Es wird ein Wasserbad (16 × 34 cm) beschrieben, das gestattet, 100 Verseifungen bzw. Veresterungen in 1 ml-Ampullen gleichzeitig durchzuführen. — Die *Menthonbestimmung* erfolgt nach der Hydroxylaminchloridmethode mit Öleinwaagen von etwa 80 mg und Titration mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge nach 16 Std. — Abschließend wird an einem Gemisch von Menthylacetat, Menthol und Menthon die Genauigkeit der beschriebenen Methoden demonstriert. Nähere Einzelheiten sind dem mit 5 Abb. versehenen Original zu entnehmen.

W. Matthias.

Für die Gehaltsbestimmung von ätherischem Öl in Drogen empfiehlt M. Schirm[3] eine Abänderung des Destillationsverfahrens nach Moritz[4] und Clevenger[5]. Dabei wird das Destillationsgut mit einer genau gemessenen Menge Xylol versetzt, um Emulsionsbildung im Destillat zu verhindern und um die wasserlöslichen Anteile des ätherischen Öls im Destillat zu binden. Außerdem bewirkt der Xylolzusatz eine bessere Durchspülung des Kühlers und verhindert ein Ansetzen von ätherischem Öl an den Glaswänden der Apparatur. Durch Zusatz von Kochsalz kann die Destillationszeit verkürzt werden.

H. Sperlich.

Zur schnellen Gehaltsbestimmung von Spiritus Menthae pip. und anderen offizinellen Lösungen empfiehlt H. Bogner[6] die Feststellung des Brechungsindexes. Die Fehlergrenzen betragen ± 1—2% der Konzentration der Lösungen.

H. Sperlich.

---

[1] Pharmazie **8**, 174—175 (1953). VEB Schimmel, Miltitz bei Leipzig.

[2] Der Züchter **23**, 161 (1953). Inst. Pflanzenzüchtung Quedlinburg der Dtsch. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin.

[3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 273—280 (1953). Univ. Freiburg/Brsg.

[4] Moritz, O.: Arch. Pharmaz. **276**, 368 (1938). — Dtsch. Apotheker-Ztg. **55**, 507 (1940); **56**, 379 (1941).

[5] Clevenger, J. F.: J. Amer. pharmac. Assoc. **17**, 345 (1928).

[6] Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 431 (1953). Klagesmarkt-Apoth., Hannover.